☺هندسة تفاعلات كيميائية

تخصص تكنولوجيا صناعات كيميائية
كلية معان الجامعة
م.براء المحاميد

الوحدة الاولى : الوحدات الكيميائية

الوحدة الاولى : الوحدات الكيميائية

***تعريف الوحدات الكيميائية و تمييزها عن الوحدات الفيزيائية**

-الوحدات الكيميائية :هي عبارة عن العمليات الكيميائية المختلفة تتم في المفاعلات الكيميائية بحيث تشمل تغير في جوهر المادة و تنتج من تفاعلات مواد مختلفة مع بعضها لتُنتج مواد جديدة قد تعتبر نواتج نهائية او مواد خام لصناعات أخرى

و تشمل عمليات مختلفة كالسلفنة و السلفتة و النترتة و الاكسدة و الهلجنة

الوحدات الفيزيائية : هي عبارة عن العمليات التي لا يتغير فيها جوهر المادة أنما تتحول حالتها الفيزيائية فقط كتغير الأطوار بفعل درجة الحرارة او الضغط او كلاهما

مثل

التبخر :تحول المادة من الحالة السائلة الى الغازية

التجمد : تحول المادة من الحالة السائلة الى الصلبة

العمليات الفيزيائية لفصل المواد عن بعضها البعض و تشمل : الترشيح ، الترسيب ، التنخيل ،....

تتشابه كلا الوحدات الفيزيائية و الكيميائية بأنها عمليات تتم على المواد لهدف جعلها مناسبة للحصول على المنتجات بصورة مناسبة و اقتصادية وغالبًا ما تتم العمليات الكيميائية على المواد اولا ثم الفيزيائية

مخطط العملية الإنتاجية

$$\boldsymbol{Raw\ materials\ \rightarrow chemical\ reaction\ \rightarrow product\ \rightarrow physical\ treatment\ \rightarrow final\ product}$$

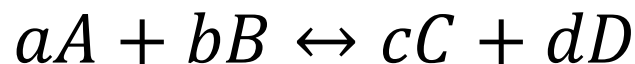
مواد الخام ← تفاعل كيميائي ← منتج ← معالجة فيزيائية ← منتج نهائي

الكيمياء الحركية

ويتم فيها دراسة معدل سرعة التفاعل الكيميائي ، اي الزمن الذي تحتاجه عملية كيميائية معينة حتى تتحول فيها المواد من متفاعلات لنواتج و تعتبر دراسة سرعة التفاعل الكيميائي مهمة حتى تستطيع التحكم بسرعة تحول المتفاعلات لنواتج و تتأثر بعوامل مختلفة كالضغط و درجة الحرارة و تركيز المواد و وجود عوامل مساعدة

سرعة التفاعل الكيميائي :يُعبر عن مقدار تركيز احدى المتفاعلات او النواتج في فترة زمنية محددة

مثال :

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

تبين المعادلة أعلاه a من مولات المادة Aيتفاعل مع bمن مولات المادةB لتنتجcمن مولات المادة Cوdمن مولات المادةD

وهذا يعني ان تراكيز المواد المتفاعلة يقل مع الزمن و تراكيز المواد الناتجة يزداد مع الزمن حتى نصل الى حالة الاتزان و ثبات مع الزمن

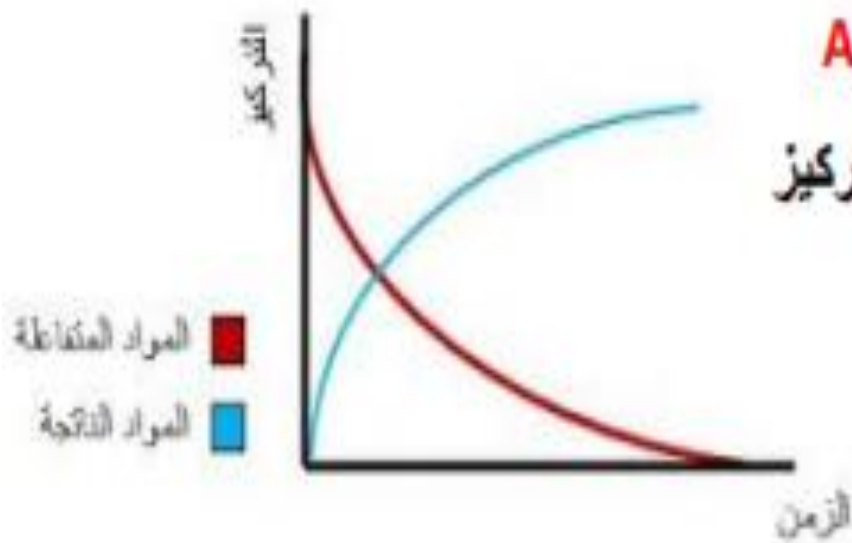
ومن خلال النظر للتفاعل الآتي: A ⟶ B

نلاحظ نقصان تراكيز المواد المتفاعلة وزيادة تركيز المواد الناتجة مع الزمن.

التركيز

الزمن

المواد المتفاعلة

المواد الناتجة

وفي التفاعل الافتراضي الآتي:

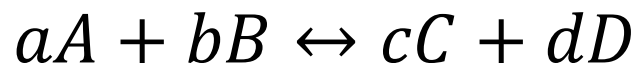
$$X_{(s)} + A_{(aq)} \longrightarrow C_{(aq)} + D_{(g)}$$

يمكن التعبير عن معدل سرعة التفاعل كالآتي:

معدل سرعة التفاعل= معدل سرعة استهلاك A = $\frac{-\Delta[A]}{\Delta \text{ن}}$

أو:

معدل سرعة التفاعل= معدل سرعة انتاج C = $\frac{\Delta[C]}{\Delta \text{ن}}$

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

سرعة التفاعل $= -\frac{\Delta [A]}{\Delta t}$

سرعة التفاعل $= -\frac{\Delta [B]}{\Delta t}$

سرعة التفاعل $= +\frac{\Delta [C]}{\Delta t}$

سرعة التفاعل $= +\frac{\Delta [D]}{\Delta t}$

التغير Δ

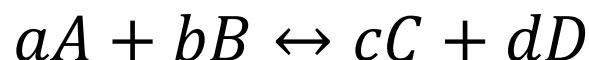
التركيز [ ]

وحدة التركيز مول/لتر

وحدة السرعة مول/لتر.ث

يرمز لسرعة المواد المتفاعلة ب (إشارة سالبة) و ذلك بسبب تناقص تركيزها مع الزمن

يرمز لسرعة المواد الناتجة ب (إشارة موجبة) وذلك بسبب زيادة تركيزها مع الزمن

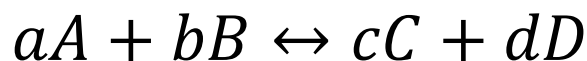
$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

سرعة التفاعل $= -\dfrac{\Delta [A]}{\Delta t}$

سرعة التفاعل $= -\dfrac{\Delta [B]}{\Delta t}$

سرعة التفاعل $= +\dfrac{\Delta [C]}{\Delta t}$

سرعة التفاعل $= +\dfrac{\Delta [D]}{\Delta t}$

- تكون العلاقة بين سرعة التفاعل و عدد مولات كما يلي

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

- $\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{+r_C}{c} = \frac{+r_D}{d}$

- r سرعة التفاعل

تقاس سرعة التفاعل حسب قدرة الكيميائي على تتبع تغير تركيز احد المتفاعلات او النواتج مع الزمن كتغير الضغط ،معدل الحموضة في وسط التفاعل

مثال ادرس التفاعل الآتي، ثم أجب عما يليه:

$$Fe_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

١- إذا كان تركيز Cu^{2+} يساوي ٠,٤ مول/لتر في بداية التفاعل، وعند مرور ١٠ ثواني اصبح ٠,٢ مول/لتر، احسب معدل سرعة التفاعل.

٢- احسب معدل سرعة انتاج المادة Fe^{2+}.

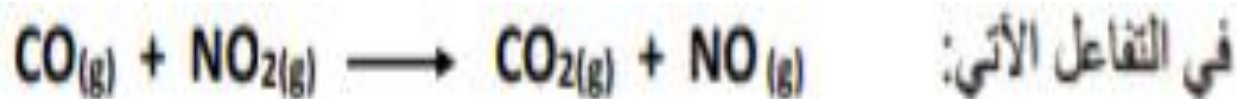
الحل:

١- معدل سرعة التفاعل= معدل سرعة استهلاك Cu^{2+} = $\frac{-\Delta[Cu^{2+}]}{\Delta ز}$

= $\frac{-(٠,٢-٠,٤)}{(١٠- ٠)}$ = ٠,٠٢ مول/لتر.ث

٢- نلاحظ أن عدد المولات متساوٍ لجميع المواد في التفاعل وعليه:

معدل سرعة التفاعل= معدل سرعة انتاج Fe^{2+} = معدل سرعة استهلاك Cu^{2+} = ٠,٠٢ مول/لتر.ث

في التفاعل الآتي: $CO_{(g)} + NO_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + NO_{(g)}$

إذا علمت أن تركيز NO يساوي ٠,٤٠ مول/لتر بعد مرور ٤٥ ثانية من بدء التفاعل، ويساوي ٠,٨٥ مول/لتر بعد مرور ٨٠ ثانية على بدئه:

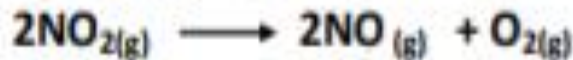
◄ احسب معدل سرعة التفاعل. ◄ احسب معدل استهلاك CO

الإجابة:

◄ معدل سرعة التفاعل = معدل سرعة إنتاج NO = $\frac{٠,٨٥ - ٠,٤}{٨٠ - ٤٥}$ = ٠,٠١٣ مول/لتر.ث

◄ معدل سرعة استهلاك CO = معدل سرعة التفاعل = ٠,٠١٣ مول/لتر.ث

ادرس بيانات الجدول أدناه والمتعلقة بالتفاعل الآتي، والذي يحدث عند ٣٠٠ س، ثم أجب عن الأسئلة التي تليه:

$$2NO_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{(g)} + O_{2(g)}$$

الزمن(ث)	$[NO_2]$ مول/لتر
٠	٠,٠١٠٠
٥٠	٠,٠٠٨٠
١٠٠	٠,٠٠٦٥
١٥٠	٠,٠٠٥٥

- اكتب العلاقة بين معدل سرعة استهلاك NO_2 ومعدل سرعة إنتاج O_2
- احسب معدل سرعة استهلاك NO_2 في الفترة (٠ – ٥٠).
- احسب معدل سرعة استهلاك NO في الفترة (١٠٠ – ١٥٠).
- أي الفترات الآتية يكون معدل سرعة التفاعل فيها أعلى:
(٠-٥٠) ، أو (٥٠- ١٠٠) ، أو (١٠٠-١٥٠)، ولماذا؟

الإجابة:

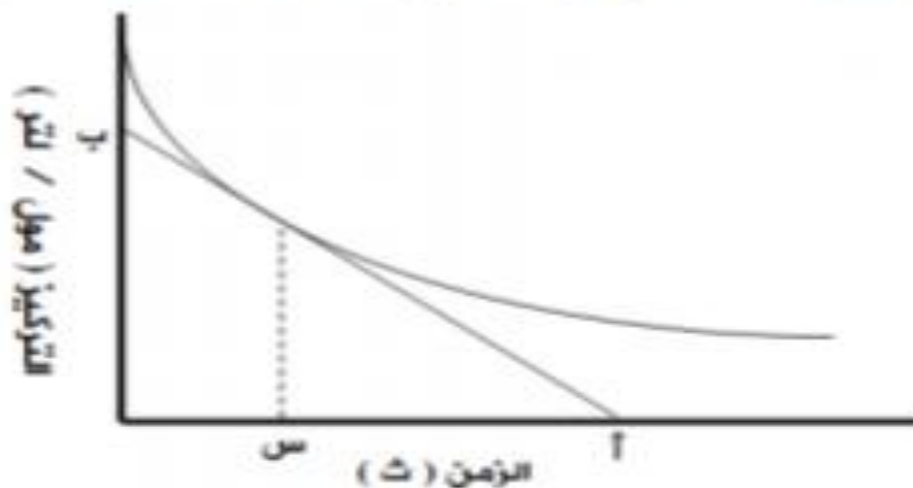
- $\frac{١}{٢}$ معدل سرعة استهلاك NO_2 = معدل سرعة إنتاج O_2
- معدل سرعة استهلاك NO_2 = $\frac{-(٠,٠١٠٠ - ٠,٠٠٨٠)}{٠ - ٥٠}$ = ٤×١٠^-٥ مول/لتر.ث
- معدل سرعة إنتاج NO = معدل سرعة استهلاك NO_2 = $\frac{-(٠,٠٠٦٥ - ٠,٠٠٥٥)}{١٠٠ - ١٥٠}$ = ٢×١٠^-٥
- يكون معدل سرعة التفاعل أعلى في الفترة (٠ – ٥٠) لأن التركيز أكبر ما يمكن

ثانياً

تغير سرعة التفاعل مع الزمن

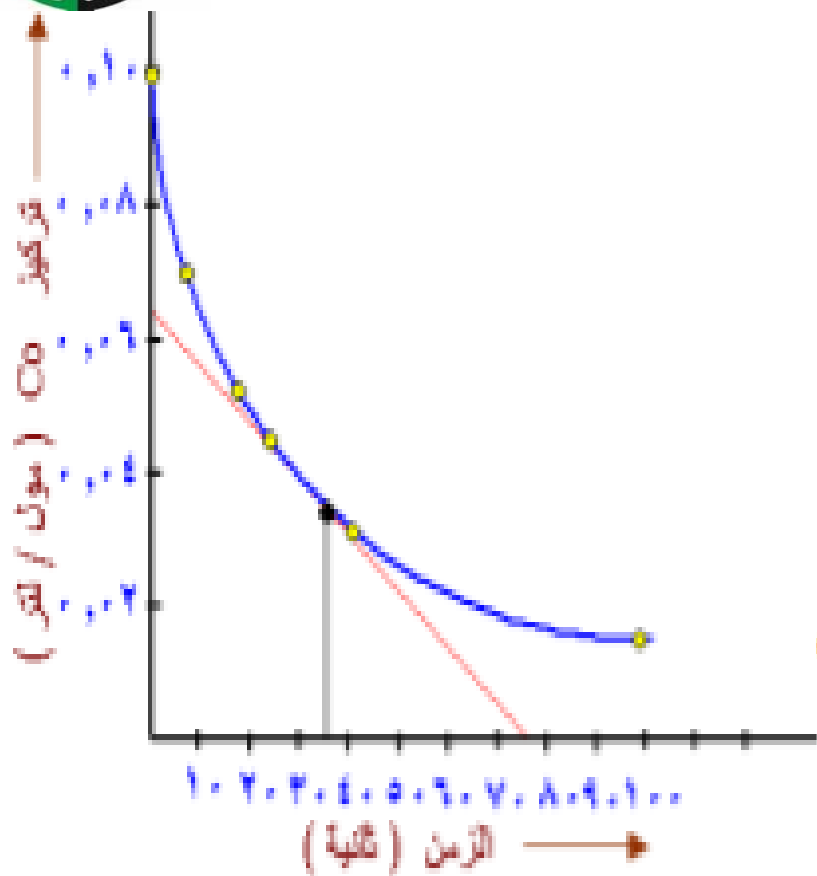
تسمى سرعة التفاعل عند أي لحظة زمنية **بالسرعة اللحظية**، وعند بداية التفاعل أي عند الزمن صفر فتسمى **بالسرعة الابتدائية**، حيث تتناقص سرعة التفاعل باستمرار مع الزمن وتكون **اكبر** ما يمكن في بداية التفاعل.

كيف من الممكن حساب السرعة اللحظية؟

يمكن حساب السرعة اللحظية عند زمن محدد من خلال رسم منحنى يمثل التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة مع الزمن، ثم إيجاد ميل المماس للمنحنى الناتج عند تلك اللحظة.

ادرس الشكل المجاور، ثم احسب السرعة اللحظية عند زمن ٣٥ ثانية؟

الحل: نلاحظ أن المماس يقطع محور التركيز
عند ٠,٠٦٢ مول/لتر ويقطع محور الزمن
عند ٧٨ ثانية وعليه يمكن حساب السرعة
اللحظية من خلال العلاقة:

السرعة اللحظية = $\frac{\Delta[CO]}{\Delta ز}$ = $\frac{(٠ - ٠,٠٦٢)}{(٠ - ٧٨)}$

= $٧,٩٥ x ١٠^{-٤}$ مول/لتر.ث

تقسم التفاعلات الكيميائية الى نوعين :

١-تفاعلات مُنعكسة

هي التفاعلات الكيميائية التي تكون باتجاهين

و هي التفاعلات التي تكون فيها المتفاعلات و النواتج في حالة اتزان

$$A \overset{\text{عامل مساعد}}{\Longleftrightarrow} B$$

و يكون السهم في هذه التفاعلات باتجاهين

٢-تفاعلات غير مُنعكسة

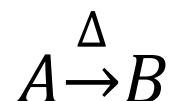
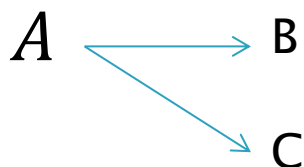
و تقسم الى عدة انواع:

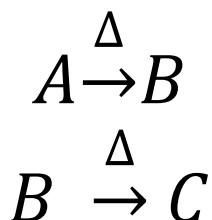
١-تفاعل أحادي: هي التفاعلات التي تكون على مادة متفاعلة واحدة فقط و أنواعه:

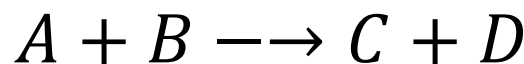
تفاعل أحادي

$$A \xrightarrow{\Delta} B$$

تفاعل أحادي متفرع

$$A \rightarrow B$$
$$A \rightarrow C$$

تفاعل أحادي جنبا الى جنب

$$A \xrightarrow{\Delta} B$$
$$B \xrightarrow{\Delta} C$$

٢-تفاعل متعدد :يحتوي على اكثر من مادة متفاعلة

$$A + B \dashrightarrow C + D$$

ثالثاً

أثر التركيز في سرعة التفاعل

تتناسب سرعة التفاعل طردياً مع تركيز المواد المتفاعلة مرفوعة لأس معين

أولاً التفاعل الذي يتكون من مادة متفاعلة واحدة

$A \longrightarrow$ نواتج

سرعة التفاعل $\alpha\ [A]^x$

سرعة التفاعل = $k[A]^x$

رتبة تفاعل المادة A

ثابت سرعة التفاعل

مثال ادرس الجدول الآتي ثم أجب عما يليه:

رقم التجربة	[A] الابتدائي مول/لتر	السرعة الابتدائية مول/لتر.ث
١	٠,١	$١,٨ \times ١٠^{-٤}$
٢	٠,٢	$٣,٢ \times ١٠^{-٤}$
٣	٠,٤	$٦,٤ \times ١٠^{-٤}$

١- احسب رتبة المادة A؟

٢- اكتب قانون سرعة التفاعل؟

٣- احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل k وما وحدة قياسه؟

٤- احسب سرعة التفاعل عندما يكون [A] = ٠,٥ مول/لتر.

الحل:

- نكتب الصيغة العامة لقانون سرعة التفاعل كما يلي:

  سرعة التفاعل = $k[A]^x$

- نحسب قيمة الرتبة x كما يلي:

  ١- نأخذ أي تجربتين من الجدول مثل (١ و ٢)

  ٢- نعوض التركيز والسرعة في الصيغة العامة لقانون السرعة لكل تجربة مختارة:

  $س_١ = ١,٨ \times ١٠^{-٤} = k(٠,١)^x$ .... (١)

  $س_٢ = ٣,٢ \times ١٠^{-٤} = k(٠,٢)^x$ .... (٢)

٣- نقسم التجربة (٢) على التجربة (١) :

$$\frac{٣,٢ \times ١٠^{-٤} = k(٠,٢)^{x} \quad \text{.............} \quad (٢)}{١,٨ \times ١٠^{-٤} = k(٠,١)^{x} \quad \text{.............} \quad (١)}$$

$٢ = ٢^{x}$ $x = ١$

✎ نكتب قانون سرعة التفاعل:

سرعة التفاعل = $k[A]^{١}$ ⟵ التفاعل أحادي الرتبة

✎ نحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل k كما يلي:

نختار أي تجربة من الجدول ونقوم بتعويض قيمة التركيز والسرعة بقانون سرعة التفاعل:

$$س_{٣} = ٦,٤ \times ١٠^{-٤} = k(٠,٤)^{١} \quad \text{.............} \quad (٣)$$

$$k = \frac{٦,٤ \times ١٠^{-٤}}{(٤ \times ١٠^{-١})^{١}} = ١,٦ \times ١٠^{-٣}$$

$$k = \frac{\text{السرعة مول/لتر.ث}}{\text{التركيز مول/لتر}} = ث^{-١}$$

سؤال: من خلال دراستك للتفاعل الآتي، والجدول المجاور اجب عما يلي:

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

رقم التجربة	$[H_2O_2]$ الابتدائي مول/لتر	السرعة الابتدائية مول/لتر.ث
١	٠,٠٥	١,٢×١٠^-٤
٢	٠,١	٤,٨×١٠^-٤
٣	٠,٢	١,٩٢×١٠^-٣

١- احسب رتبة المادة H_2O_2؟

٢- اكتب قانون سرعة التفاعل؟

٣- احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل k وما وحدة قياسه؟

٤- احسب سرعة التفاعل عندما يكون $[H_2O_2]$ = ٠,١٥ مول/لتر.

ثانياً التفاعل الذي يتكون من مادتين متفاعلتين

$$A + B \longrightarrow \text{نواتج}$$

سرعة التفاعل $\alpha [A]^x [B]^y$

سرعة التفاعل = $k[A]^x[B]^y$

- رتبة المادة A
- رتبة المادة B
- ثابت سرعة التفاعل

مثال تم الحصول على النتائج الآتية للتفاعل الآتي عند درجة حرارة معينة:

$$2A + 3B \longrightarrow 3C + 2D$$

رقم التجربة	[A] الابتدائي مول/لتر	[B] الابتدائي مول/لتر	السرعة الابتدائية مول/لتر.ث
١	٠,١	٠,١	٠,١
٢	٠,٢	٠,١	٠,٤
٣	٠,٢	٠,٢	٠,٤

١ـ احسب رتبة المادة A؟ ورتبة المادة B؟
٢ـ اكتب قانون سرعة التفاعل؟
٣ـ ما رتبة التفاعل الكلية؟
٤ـ احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل k وما وحدة قياسه؟
٥ـ احسب سرعة التفاعل عندما يكون [A] = [B] = ٠,٣ مول/لتر.

الحل:

- نكتب الصيغة العامة لقانون سرعة التفاعل كما يلي:

سرعة التفاعل = $k[A]^x[B]^y$

- نحسب قيمة الرتبة x كما يلي:

١ـ نأخذ تجربتين من الجدول يكون تركيز B فيهما ثابت مثل (١ و ٢)
٢ـ نعوض التركيز والسرعة في الصيغة العامة لقانون السرعة لكل تجربة مختارة:

$س_1 = ٠,١ = k(٠,١)^x(٠,١)^y$ ....(١)

$س_2 = ٠,٤ = k(٠,٢)^x(٠,١)^y$ ....(٢)

٣ـ نقسم التجربة (٢) على التجربة (١) :

$$\frac{٠,٤ = \cancel{k}(٠,٢)^x(\cancel{٠,١})^y \;\;\text{....................(٢)}}{٠,١ = \cancel{k}(٠,١)^x(\cancel{٠,١})^y \;\;\text{....................(١)}}$$

$٤ = ٢^x$ $x = ٢$

نحسب قيمة الرتبة y كما يلي:

١- نأخذ تجربتين من الجدول يكون تركيز A فيهما ثابت مثل (٢ و ٣)

٢- نعوض التركيز والسرعة في الصيغة العامة لقانون السرعة لكل تجربة مختارة:

$س_٣ = ٠,٤ = k\,(٠,٢)^x\,(٠,٢)^y$ ....(٣)

$س_٢ = ٠,٤ = k\,(٠,٢)^x\,(٠,١)^y$ ....(٢)

٣- نقسم التجربة (٣) على التجربة (٢) :

$$\frac{٠,٤ = k\,(٠,٢)^x\,(٠,٢)^y \;......(٣)}{٠,٤ = k\,(٠,٢)^x\,(٠,١)^y \;......(٢)}$$

$١ = ٢^y$ $y = ٠$ أي عدد مرفوع للقوة صفر يساوي ١

نكتب قانون سرعة التفاعل:

سرعة التفاعل = $k[A]^{٢}$ ← التفاعل ثنائي الرتبة (الرتبة الكلية= ٢)

ملاحظة: عندما تكون رتبة التفاعل بالنسبة لمادة ما تساوي صفر، فهذا يعني أن تركيز هذه المادة لا يؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي، لذلك لا نقوم بكتابتها في قانون السرعة.

نحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل k كما يلي:

نختار أي تجربة من الجدول ونقوم بتعويض قيمة التركيز والسرعة بقانون سرعة التفاعل:

س٣ = ٠,٤ = k (٠,٢)^{٢} .... (٣)

$$k = \frac{٠,٤}{(٠,٢)^{٢}} = ١٠$$

$$k = \frac{\text{السرعة مول/لتر.ث}}{\text{التركيز (مول/لتر)}^{٢}} = \text{لتر/مول.ث}$$

نقوم بتعويض قيمة التركيز المعطى في قانون سرعة التفاعل وإيجاد السرعة لأي تركيز:

سرعة التفاعل = $k[A]^{٢}$

= ١٠ × (٠,٣)^{٢}

= ٠,٩ مول/لتر.ث

ثالثاً التفاعل الذي يتكون من ثلاث مواد متفاعلة

$A + B + C \longrightarrow$ نواتج

سرعة التفاعل $\alpha [A]^X [B]^Y [C]^Z$

سرعة التفاعل = $k[A]^X[B]^Y[C]^Z$

رتبة المادة A

رتبة المادة B

رتبة المادة C

ثابت سرعة التفاعل

مثال تم الحصول على النتائج الآتية للتفاعل الآتي عند درجة حرارة معينة:

$$2A + 3B + C \longrightarrow F + 2D$$

رقم التجربة	[A] الابتدائي مول/لتر	[B] الابتدائي مول/لتر	[C] الابتدائي مول/لتر	السرعة الابتدائية مول/لتر.ث
١	٠,٢	٠,٢	٠,٤	٠,٠٤
٢	٠,٤	٠,٢	٠,٤	٠,١٦
٣	٠,٤	٠,٤	١,٦	٠,٦٤
٤	٠,٤	٠,٦	١,٦	٠,٦٤

١- احسب رتبة المادة A؟ ورتبة المادة B؟ ورتبة المادة C؟

٢- اكتب قانون سرعة التفاعل؟

٣- ما رتبة التفاعل الكلية؟

٤- احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل k وما وحدة قياسه؟

٥- احسب سرعة التفاعل عندما يكون [A] = [B] = ٠,١ مول/لتر و [C] = ٠,٢ مول/لتر

الحل:

- نكتب الصيغة العامة لقانون سرعة التفاعل كما يلي:

سرعة التفاعل = $k[A]^x[B]^y[C]^z$

- نحسب قيمة الرتبة x كما يلي:

١- نأخذ تجربتين من الجدول يكون تركيز B و C فيهما ثابت مثل (١ و ٢)

٢- نعوض التركيز والسرعة في الصيغة العامة لقانون السرعة لكل تجربة مختارة:

س١ = ٠,٠٤ = k (٠,٢)^x (٠,٢)^y (٠,٤)^z ....(١)

س٢ = ٠,١٦ = k (٠,٤)^x (٠,٢)^y (٠,٤)^z ....(٢)

٣- نقسم التجربة (٢) على التجربة (١) :

$$٠,١٦ = k(٠,٤)^{x}(٠,٢)^{y}(٠,٤)^{z} \quad ....(٢)$$

$$٠,٠٤ = k(٠,٢)^{x}(٠,٢)^{y}(٠,٤)^{z} \quad ....(١)$$

$٤ = ٢^{x}$ **$x = ٢$**

- نحسب قيمة الرتبة y كما يلي:

١- نأخذ تجربتين من الجدول يكون تركيز A و C فيهما ثابت مثل (٣ و ٤)

٢- نعوض التركيز والسرعة في الصيغة العامة لقانون السرعة لكل تجربة مختارة:

$$س_{٣} = ٠,٦٤ = k(٠,٤)^{x}(٠,٤)^{y}(١,٦)^{z} \quad ....(٣)$$

$$س_{٤} = ٠,٦٤ = k(٠,٤)^{x}(٠,٦)^{y}(١,٦)^{z} \quad ....(٤)$$

٣- نقسم التجربة (٤) على التجربة (٣) :

$$٠,٦٤ = k(٠,٤)^{x}(٠,٦)^{y}(١,٦)^{z} \quad ....(٤)$$

$$٠,٦٤ = k(٠,٤)^{x}(٠,٤)^{y}(١,٦)^{z} \quad ....(٣)$$

$١ = ١,٥^{y}$ **$y = ٠$**   أي عدد مرفوع للقوة صفر يساوي ١

- نحسب قيمة الرتبة z كما يلي:

١- نأخذ تجربتين من الجدول يكون تركيز A و B فيهما ثابت ولكن نلاحظ في هذا الجدول عدم وجود تجربتين A وB فيهما ثابت وبما أن رتبة المادة B تساوي صفر فهذا يعني أن تركيز المادة B لا يؤثر على السرعة ولا يكتب في قانون السرعة. وهنا نختار تجربتين تركيز A فقط فيهما ثابت . مثل (٢ و ٣)

٢- نعوض التركيز والسرعة في الصيغة العامة لقانون السرعة لكل تجربة مختارة:

$$س_{٢} = ٠,١٦ = k(٠,٤)^{x}(٠,٢)^{y}(٠,٤)^{z} \quad ....(٢)$$

$$س_{٣} = ٠,٦٤ = k(٠,٤)^{x}(٠,٤)^{y}(١,٦)^{z} \quad ....(٣)$$

٣- نقسم التجربة (٣) على التجربة (٢) :

$$٠,٦٤ = k(٠,٤)^{x}(٠,٤)^{صفر}(١,٦)^{z} \quad ....(٣)$$

$$٠,١٦ = k(٠,٤)^{x}(٠,٢)^{صفر}(٠,٤)^{z} \quad ....(٢)$$

$٤ = ٤^{z}$ **$z = ١$**

- نكتب قانون سرعة التفاعل:

سرعة التفاعل = $k [A]^{2}[C]^{1}$ ← التفاعل ثلاثي الرتبة (الرتبة الكلية= ٣)

- نحسب قيمة ثابت سرعة التفاعل k كما يلي:

نختار أي تجربة من الجدول ونقوم بتعويض قيمة التركيز والسرعة بقانون سرعة التفاعل:

س٣ = ٠,٦٤ = k (٠,٤)^{2}(١,٦)^{1} .... (٣)

k = ٠,٦٤ / ((٠,٤)^{2}(١,٦)^{1}) = ٢,٥

k = السرعة مول/لتر.ث / التركيز (مول/لتر)^{3} = لتر^{2}/مول^{2}.ث

- نقوم بتعويض قيمة التركيز المعطى في قانون سرعة التفاعل وإيجاد السرعة لأي تركيز:

سرعة التفاعل = $k [A]^{2}[C]^{1}$

= ٢,٥ × (٠,١)^{2} (٠,٢)^{1}

= ٠,٠٠٥ مول/لتر.ث = ٥×١٠$^{-3}$ مول/لتر

ملاحظات مهمة

١- الرتبة الكلية للتفاعل = مجموع الرتب للمواد المتفاعلة.

٢- اذا كانت السرعة مقاسة بوحدة مول/لتر.ث فان وحدة الثابت K تكون:

أ) للتفاعل الأحادي (الرتبة الكلية=١) = ث$^{-1}$

ب) للتفاعل الثنائي (الرتبة الكلية= ٢) = لتر/مول.ث

ج) للتفاعل الثلاثي (الرتبة الكلية= ٣) = لتر^{2}/مول^{2}.ث وهكذا....

٢ في التفاعل الافتراضي الآتي $F_2 + T_2 \longrightarrow 2FT$

إذا علمت أن وحدة ثابت السرعة لهذا التفاعل هي (دقيقة^-١)

تم الحصول على النتائج المبينة في الجدول الآتي ادرسه جيداً، ثم أجب عما يليه:

رقم التجربة	$[T_2]$ الابتدائي مول/لتر	$[F_2]$ الابتدائي مول/لتر	السرعة الابتدائية مول/لتر.دقيقة
١	٠,٣	٠,٢	٢,٨×١٠^-٢
٢	٠,٣	٠,٤	٥,٦×١٠^-٢

١- أوجد رتبة المادة F_2 ؟

٢- أوجد رتبة المادة T_2 ؟

٣- اكتب قانون سرعة التفاعل؟

٤- احسب قيمة ثابت السرعة؟

٥- كم مرة تتضاعف السرعة عند مضاعفة $[F_2]$ مرتين ومضاعفة $[T_2]$ مرة واحدة.

الحل:-

١- عند مضاعفة تركيز F_2 تضاعفت السرعة بنفس المقدار وعليه فإن رتبة المادة F_2 = ١ مع ثبات تركيز المادة T_2 .

٢- من وحدة ثابت السرعة k (دقيقة^-١) نستنتج أن التفاعل أحادي الرتبة (الرتبة الكلية = ١) وعليه فإن:

رتبة T_2 = الرتبة الكلية – رتبة F_2 = ١ – ١ = صفر

٣- سرعة التفاعل = k $[F_2]^1$

٤- ٢,٨×١٠^-٢ = k (٠,٢)^١

k = (٢,٨×١٠^-٢) / (٠,٢)^١ = ١,٤×١٠^-١ دقيقة^-١

٥- مرتين .

AL-BALQA APPLIED UNIVERSITY جامعة البلقاء التطبيقية

٣

في التفاعل الآتي :
$$N_2 + 2H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

وجد أنه عند مضاعفة تركيز N_2 مرتين تضاعفت السرعة ٨ مرات مع ثبات تركيز H_2 ، ولكن عند مضاعفة تركيز N_2 و H_2 مرتين لكل منهما تضاعفت السرعة ١٦ مرة.

١- أوجد رتبة المادة N_2 ؟

٢- أوجد رتبة المادة H_2 ؟

٣- اكتب قانون سرعة التفاعل؟

٤- إذا كان معدل سرعة تكون NH_3 = ٠,٠٥ مول/لتر.ث، فما معدل سرعة استهلاك (اختفاء) كلاً من : H_2 و N_2 ؟

الحل:-

١- رتبة N_2 ← $٢^x = ٨$ ← $x = ٣$

٢- $(٢)^٣ (٢)^y = ١٦$ ← $(٢)^y = \frac{١٦}{٨} = ٢$ ← $y = ١$ ← رتبة H_2 = ١

٣- سرعة التفاعل = $k\,[N_2]^٣[H_2]^١$

٤- معدل سرعة استهلاك (اختفاء) H_2 = معدل سرعة انتاج (تكون) NH_3
= ٠,٠٥ مول/لتر.ث

معدل سرعة استهلاك (اختفاء) N_2 = $\frac{١}{٢}$ × معدل سرعة انتاج (تكون) NH_3
= $\frac{١}{٢}$ × ٠,٠٥ = ٠,٠٢٥ مول/لتر.ث

حساب رتبة التفاعلات الأساسية

التفاعلات الأساسية هي التفاعلات التي تكون فيها الرتبة مساوي لعدد المولات في المعادلة الموزونة

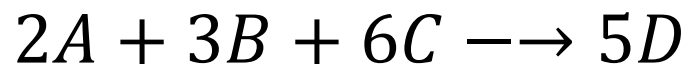
اكتب قانون سرعة التفاعل للمعادة الكيميائية التالية
اذا علمت ان التفاعل أساسي

$$3A + 4B \dashrightarrow 5C$$

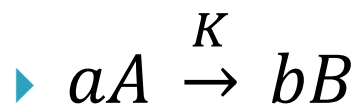
$$-r_A = K[A]^3\ [B]^4$$

اكتب قانون سرعة التفاعل للمعادلة الكيميائية التالية

اذا علمت ان التفاعل أساسي

$$2A + 3B + 6C \dashrightarrow 5D$$

$$-r_A = K[A]^2\ [B]^3\ [C]^6$$

الكسر المولي و مقدار التحول

- $aA \overset{K}{\rightarrow} bB$

اذا كان لدينا تركيز ابتدائي للتفاعل من المادةAهو C_{Ao}
و بدأت هذه المادة تتفاعل لتعطيBحتى نصل الى مرحلة معينة يكون
فيها تركيز A هو C_A و هو اقل من C_{Ao}
فإننا نُعرف الكسر التحويليxعلى انه كمية Aالتي تحولت الى B
بالنسبة للمادة الأصلية

$$X_A = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} = 1 - \frac{C_A}{C_{Ao}}$$

C_A متغيرة مع الزمن

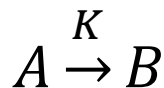
$$\frac{-dC_A}{dt} = -r_A = \mathrm{K}\ C_A{}^{\propto}$$

ومن قانون الكسر التحويلي

$$C_A = CA_o(1 - X_A)$$

التفاعلات الكيميائية غير المنعكسة

- التفاعلات من الدرجة الصفرية :

$$A \overset{K}{\rightarrow} B$$

$$-r_A = K{C_A}^0 = K$$

- سرعة التفاعل في الدرجة الصفرية لا تعتمد على تركيز المواد المتفاعلة

$$\frac{-dC_A}{dt} = K$$

$$\int_{CA0}^{CA} dC_A = \int_0^t -Kdt$$

$$C_A - C_{A0} = -Kt$$

$$\boldsymbol{C_A = C_{A0} - Kt}$$

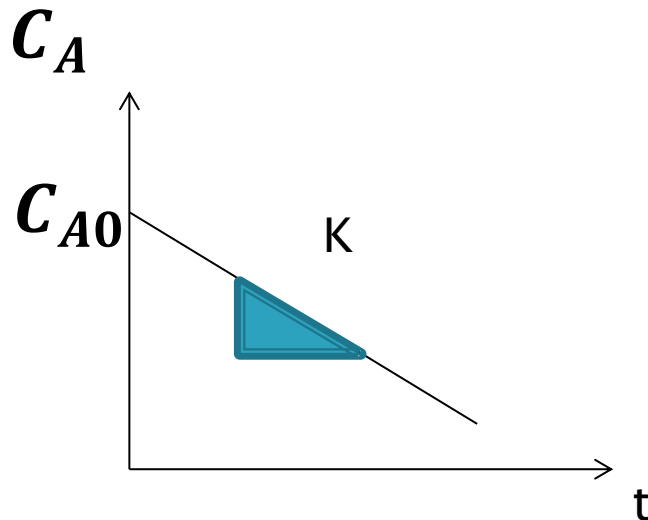
العلاقة بين التركيز و الزمن لتفاعل من الرتبة الصفرية

$$C_A = C_{A0} - Kt$$

العلاقة بين التركيز و الزمن لتفاعل من الرتبة الصفرية

و لتحديد قيمةKنرسم CAمع tويكون

الميل K

نقطة التقاطع C_{A0}

$C_A = CA_o(1 - X_A)$----1

نعوض المعادلة ١ في المعادلة ٢

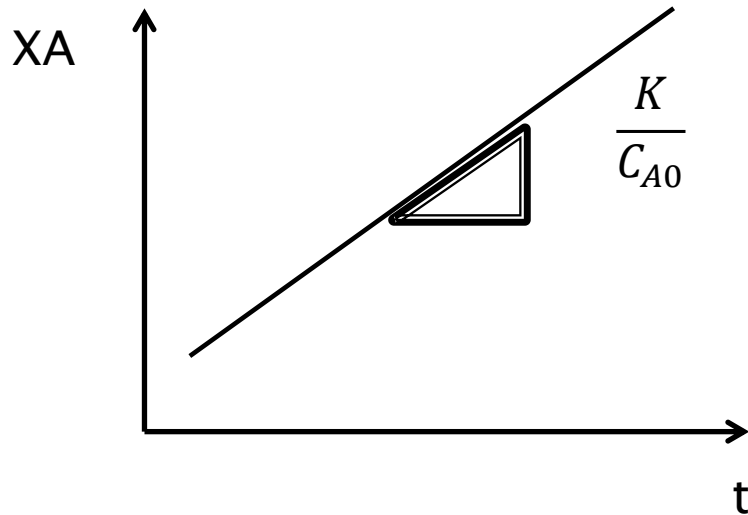
$\boldsymbol{C_A = C_{A0} - Kt}$------2

$$CA_o(1 - X_A) = \boldsymbol{C_{A0} - Kt}$$

$$\boldsymbol{CA_o\, X_A = Kt}$$

هذه المعادلة تمثل العلاقة بين التركيز و معامل التحويل و الزمن لتفاعل من الرتبة الصفرية

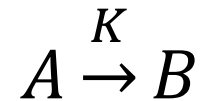
$$CA_o\, X_A = Kt$$

هذه المعادلة تمثل العلاقة بين معامل التحويل و الزمن لتفاعل من الرتبة الصفرية

وحدة K

في الرتبة الصفرية

$$\frac{\text{مول}}{\text{لتر.ث}}$$

التفاعلات من الدرجة الاولى

$$A \xrightarrow{K} B$$

$$-r_A = K\ C_A = \frac{-dC_A}{dt}$$

$$\int_{CAo}^{CA} \frac{dC_A}{dt} = \int_0^t -Kdt$$

$$LnC_A - LnC_{Ao} = -Kt$$

العلاقة بين التركيز و الزمن لتفاعل من الرتبة الأحادية

$$LnC_A - LnC_{Ao} = -Kt$$

العلاقة بين التركيز و الزمن لتفاعل من الرتبة الأحادية

و لتحديد قيمة Kنرسم LnC_A مع t ويكون

الميل K

نقطة التقاطع LnC_{A0}

$$C_A = C_{Ao}(1 - X)$$

$$\frac{C_A}{C_{Ao}} = (1 - X)$$

$$Ln(\frac{C_A}{C_{Ao}}) = Ln(1 - X)$$

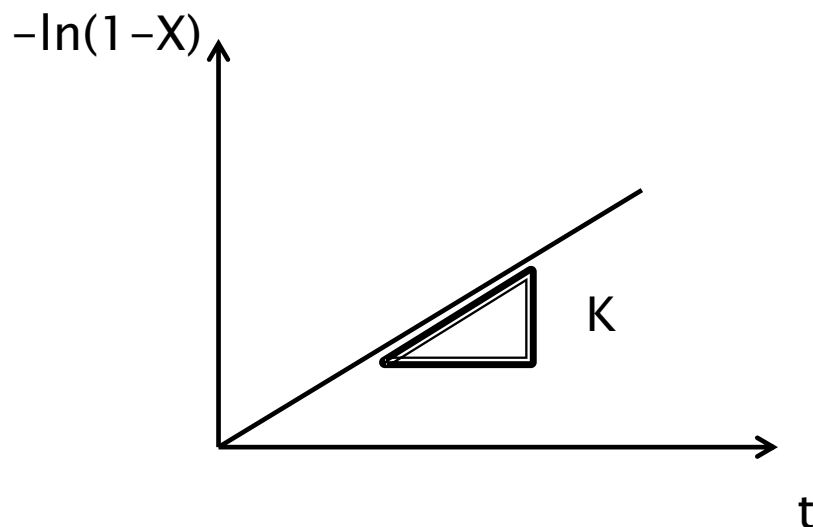
$$LnC_A - LnC_{Ao} = -Kt$$

$$\frac{LnC_A}{LnC_{Ao}} = -Kt$$

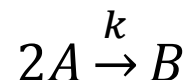
$$Ln(1 - X) = -Kt$$

هذه المعادلة تمثل العلاقة بين معامل التحويل و الزمن لتفاعل من الرتبة الأحادية

$$Ln(1 - X) = -Kt$$

هذه المعادلة تمثل العلاقة بين معامل التحويل و الزمن لتفاعل من الرتبة الأحادية

وحدة K
في الرتبة الأحادية

$$\frac{1}{\text{ث}}$$

$$2A \xrightarrow{k} B$$

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = KC_A{}^2$$

$$\frac{-dC_A}{dt} = KC_A{}^2$$

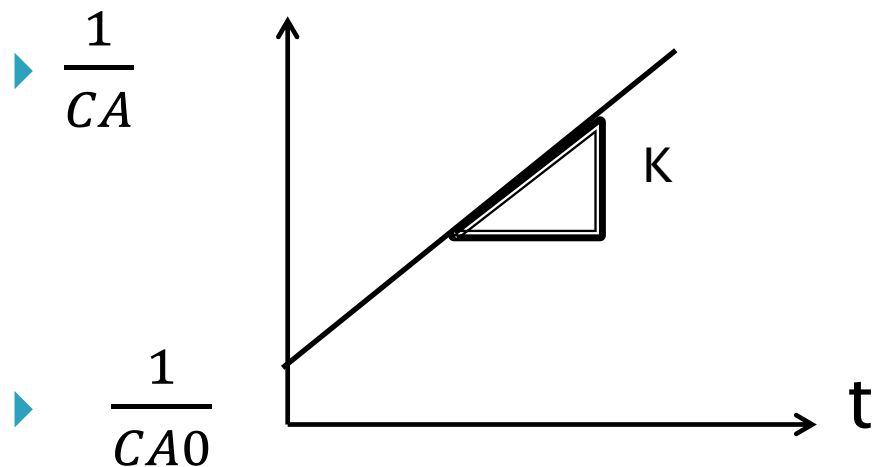
$$\int_{CAo}^{CA} \frac{dCA}{CA^2} = \int_0^t -Kdt$$

$$\frac{1}{CA} - \frac{1}{CA0} = +Kt$$

العلاقة بين التركيز الزمن ل التفاعلات من الرتبة الثانية

$$\frac{1}{CA} - \frac{1}{CA0} = +Kt$$

العلاقة بين التركيز الزمن ل التفاعلات من الرتبة الثانية

- $\frac{1}{CA}$
- $\frac{1}{CA0}$

- $C_A = C_{A0}(1 - X_A)$

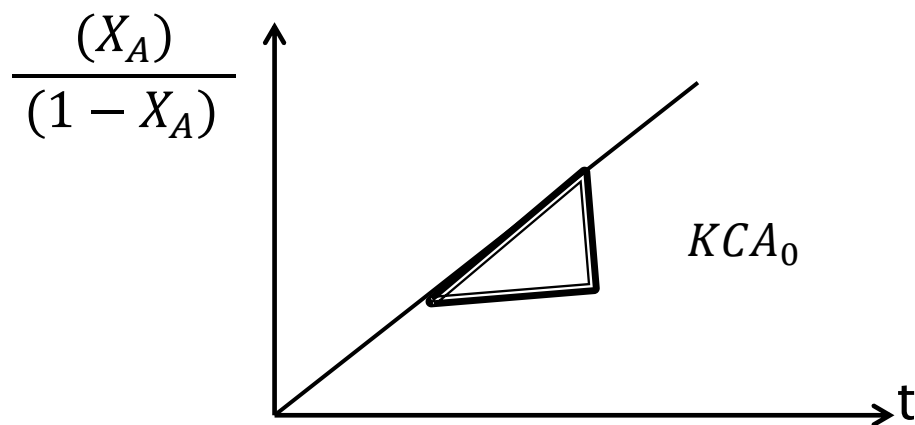
$$\frac{1}{C_{A0}(1 - X_A)} - \frac{1}{CA_0} = Kt$$

$$\frac{1 - (1 - X_A)}{C_{A0}(1 - X_A)} = Kt$$

$$\frac{(X_A)}{C_{A0}(1 - X_A)} = Kt$$

العلاقة بين معامل التحويل و الزمن ل التفاعلات من الرتبة الثانية

$$\frac{(X_A)}{C_{A0}(1 - X_A)} = Kt$$

العلاقة بين معامل التحويل و الزمن ل التفاعلات من الرتبة الثانية

وحدة K

$$\frac{L}{mol.sec}$$

القانون العام لمعرفة وحدة K

$$\frac{mol^{(1-n)}}{\text{sec.}\, L^{(1-n)}}$$

فترة نصف العمر للتفاعل

نصف العمر لتفاعل معين : هو الزمن الذي يلزم لتخفيض تركيز المتفاعلات الى نصف قيمتها الابتدائية

العوامل التي تؤثر على في فترة نصف العمر :

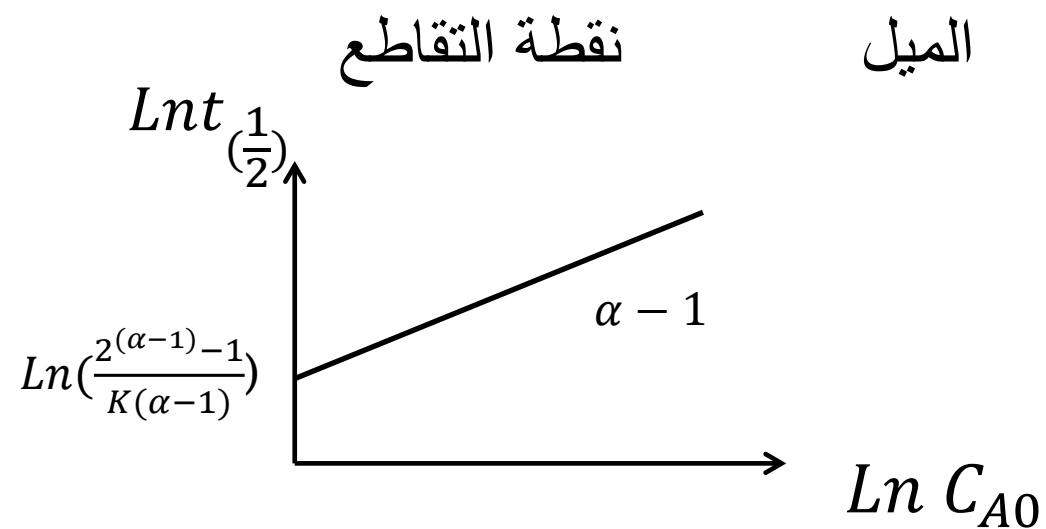
١-التركيز الابتدائي

٢-درجة التفاعل

٣-ثابت سرعة التفاعل

- $Lnt_{(\frac{1}{2})} = Ln(\frac{2^{(\alpha-1)}-1}{K(\alpha-1)}) + (\alpha - 1)Ln\ C_{A0}$

نقطة التقاطع   الميل

$Ln\ C_{A0}$

اثر درجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائي

تزداد سرعة تفاعل جميع المتفاعلات مع ارتفاع درجة الحرارة و لقد استخدمت درجة الحرارة لزيادة سرعة الكثير من المتفاعلات المهمة في الصناعة فمثلًا يتم تحضير الامونيا من النتروجين و الهيدروجين عند درجات حرارة عالية من اجل زيادة سرعة التفاعل الكيميائي و الحصول على المواد الناتجة في فترة زمنية مقبولة و يظهر اثر درجة الحرارة على قانون سرعة التفاعل على قيمة ثابت سرعة التفاعل حيث تزداد قيمته بزيادة درجة الحرارة و يمكن استخدام معادلة ارهينيوس لوصف هذه الزيادة

Arrhenius Law

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$$

K ثابت سرعة التفاعل

K_0 ثابت التردد

Ea *طاقة التنشيط*

R ثابت الغازات

T درجة الحرارة

R=1.98 (cal/mol.K)
R=8.314(J/mol.K)
R=0.0821 (atm.L/mol.K)

و يمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي :

$$Ln(K) = Ln(K_0) - \frac{Ea}{R.T}$$

نرسم $Ln\ K$ مع $\frac{1}{T}$ فيكون الميل $\frac{Ea}{R}$

و نقطة التقاطع $Ln(K_0)$

كيف تؤثر درجة الحرارة على سرعة التفاعل

حتى يحدث التفاعل الكيماوي لا بد من حدوث تصادمات بين الجزئيات او الذرات او الأيونات للمواد المتفاعلة و لكي يؤدي التصادم الى تفاعل يجب ان يتوفر فيه الحد الأدنى من الطاقة وسميت هذه الطاقة ب طاقة التنشيط و تختلف طاقة التنشيط من تفاعل الى أخر بسبب اختلاف المواد المتفاعلة و يلاحظ ان طاقة التنشيط لا تعتمد على درجة الحرارة و لكن بارتفاع درجة الحرارة يزداد عدد التصادمات الفعالة و تزداد سرعة التفاعل

جامعة البلقاء التطبيقية
AL-BALQA APPLIED UNIVERSITY
$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$
تفاعل مثمر
وضع مناسب قبل التصادم وطاقة حركة الجزيئات عاليه
اثناء التصادم
ناتج التصادم
تفاعل غير مثمر
وضع غير مناسب قبل التصادم
اثناء التصادم
ناتج التصادم
تفاعل غير مثمر
وضع مناسب قبل التصادم ولكن طاقة حركة الجزيئات منخفضة
اثناء التصادم
ناتج التصادم
A
B

الحالة المنشّطة

B

E_{a_2}

E_{a_1}

D

$\Delta E = \Delta H$

A

الطاقة

مسار التفاعل

تفاعل ماص

B

A

D

E_{a_1}

E_{a_2}

$\Delta E \simeq \Delta H$

الطاقة

مسار التفاعل

تفاعل طارد

واجب

طاقة الوضع كيلوجول / مول

٣٥
٣٠
٢٥
٢٠
١٥
١٠
٥

سير التفاعل

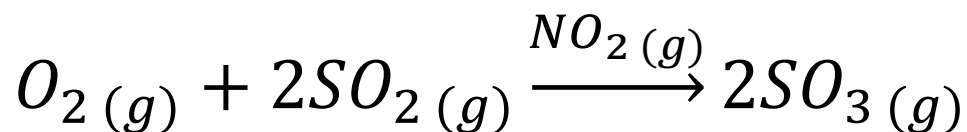
التفاعلات المتجانسة و غير المتجانسة

يعتبر التفاعل الكيميائي عملية يتم فيها تكسير الروابط بين المتفاعلات و تكوين روابط جديدة في النواتج و الهدف منها تكوين مواد جديدة تختلف في صفاتها عن المتفاعلات و تقسم الى قسمين :-

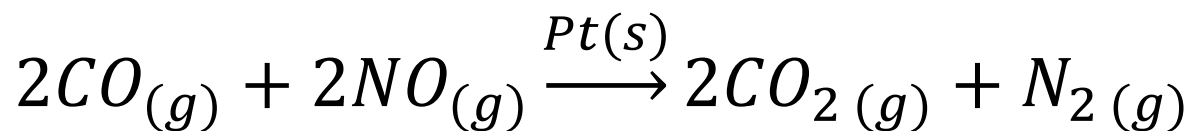
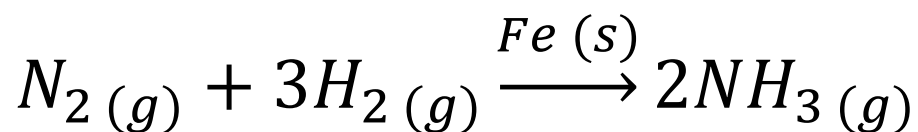
١-متجانسة

٢-غير متجانسة

يعتبر التفاعل متجانس اذا كانت جميع المواد المتفاعلة و الناتجة و العامل المساعد في الحالة الفيزيائية نفسها

$$O_{2\,(g)} + 2SO_{2\,(g)} \xrightarrow{NO_{2\,(g)}} 2SO_{3\,(g)}$$

بينما يعتبر التفاعل غير متجانس اذا احتوى على اكثر من طور للمادة و مثال ذلك ان تختلف المتفاعلات و النواتج و العوامل المساعدة في حالتها الفيزيائية

$$N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)} \xrightarrow{Fe\,(s)} 2NH_{3\,(g)}$$

$$2CO_{(g)} + 2NO_{(g)} \xrightarrow{Pt(s)} 2CO_{2\,(g)} + N_{2\,(g)}$$

الوحدة الثانية : المُفاعل الكيماوي و أنواعه

- **المفاعل الكيماوي** : هو عبارة عن الجهاز الذي يتم بداخله التفاعل الكيماوي و يكون مناسبا لظروف التفاعل و يحوي أجهزة تمكننا من متابعة الضغط و درجة الحرارة و التركيز داخل المفاعل الكيماوي و يصنع المفاعل الكيميائي من مواد مناسبة لظروف التفاعل من مواد مقاومة للصدأ و التآكل و يتحمل ضغط المواد الداخلة اليه (سماكة المفاعل)

انواع المفاعلات الكيميائية :

تصنف المفاعلات الكيميائية الى ٣ انواع رئيسية :

١-مفاعل الوجبات Batch reactor

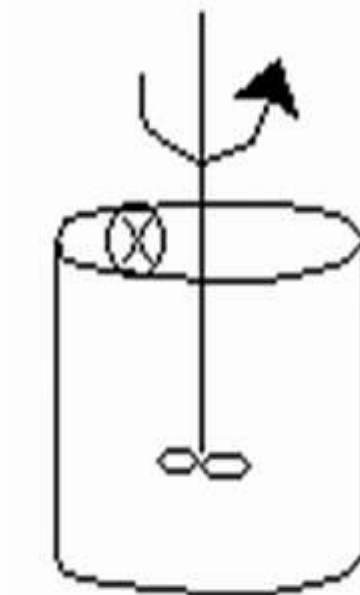
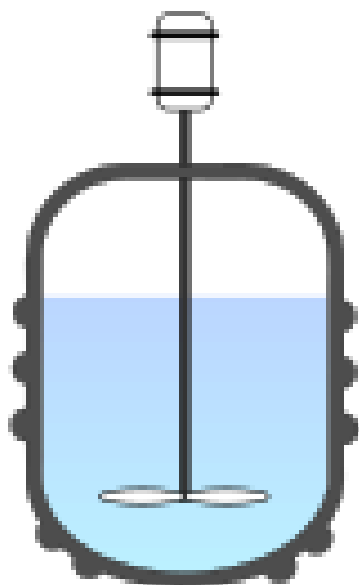
٢-مفاعل شبه المستمر Semi continuous reactor

٣-المفاعل المستمر Continuous reactor

مفاعل الوجبات (البسيط المتجانس و غير المستمر)

Batch reactor

و هذا المفاعل لا يحوي على مواد تدخل اليه و لا مواد تخرج منه اي بمعنى تضاف اليه المواد المتفاعلة مرة واحدة و ننتظر زمن التفاعل ثم نسحب النواتج يحوي هذا المفاعل عادة على خلاط مما يؤدي الى ان تكون جميع مكونات الموجودة في المفاعل في حالة متجانسة

أشكال المفاعل ذو الوجبات

ومن **مميزات المفاعل ذو الوجبات** :

"Batch reactor"

١-يستخدم لانتاج كميات خاصة و محددة للمواد التي لا تحتاج الى سرعة كبيرة في الإنتاج مثل **الصناعات الدوائية**

٢-يستخدم للطور السائل افضل من الغازات و يستخدم للغازات تحت ضغط منخفض

٣-لها تراكيز ثابتة و متجانسة من الحرارة و الضغط و التركيز نتيجة الخلط المستمر

ومن **عيوب المفاعل ذو الوجبات**

١-التكلفة العالية

ومن الامثلة على التفاعلات التى تتم فى هذ النوع من المفاعل :

تحضير الصابون

المفاعل شبه المستمر
Semi continuous reactor

في هذا المفاعل تتدفق منه (او) اليه المواد ، بمعنى انه قد يحوي تدفق مستمر من المواد المتفاعلة من بدء التفاعل حتى نهايته دون خروج للنواتج ، او يحوي تدفق للنواتج بمجرد تكونها في وعاء التفاعل دون اضافة متفاعلات

ومن الامثلة على التفاعلات التي تحدث في هذا النوع من المفاعلات : الاسترة و الكلورة

أشكال المفاعل شبه المستمر

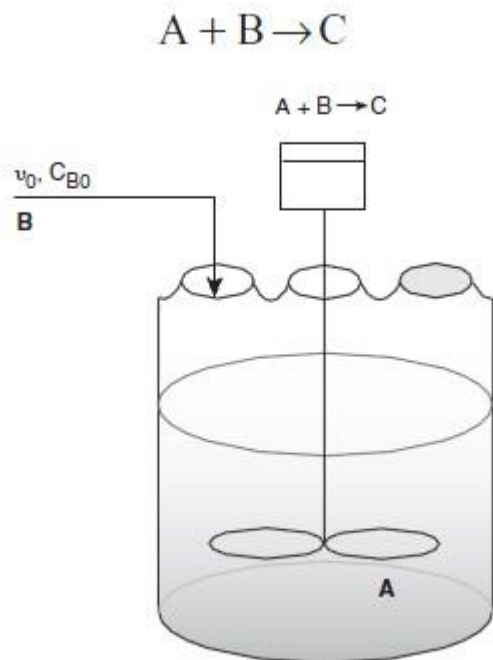
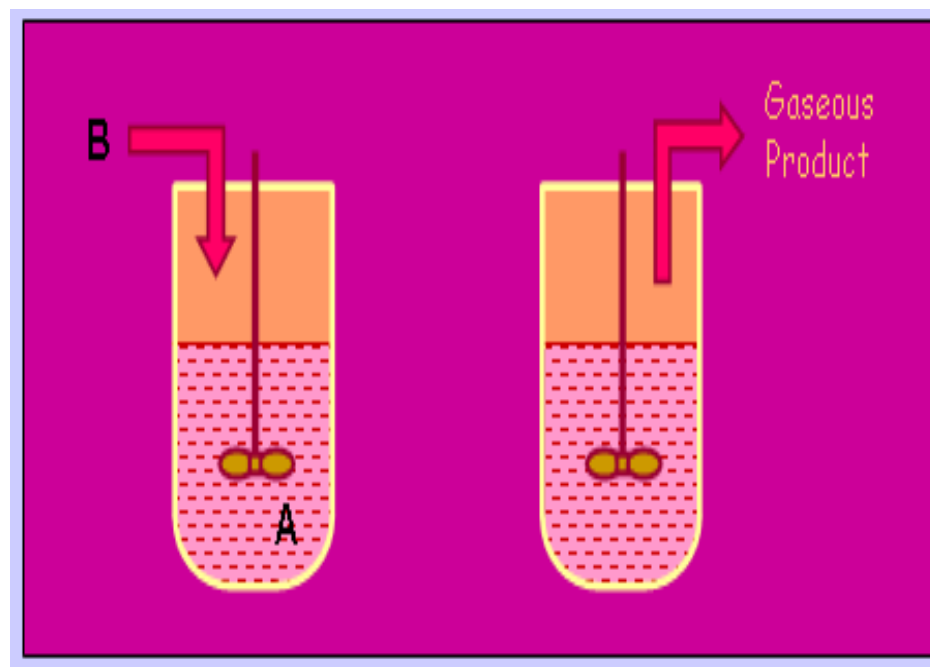



Figure 4-15 Semibatch reactor.

المفاعلات المستمرة و تقسم الى قسمين :

١-المفاعل المستمر المتجانس

Continuous stirred tank reactor (CSTR)

٢-المفاعل المستمر غير المتجانس (المفاعل الأنبوبي)

Tubular reactor (plug flow reactor)

١-المفاعل المستمر المتجانس

Continuous stirred tank reactor (CSTR)

هو مفاعل شائع الاستخدام في الصناعة ، وهو مستمر ، و هذا يعني ان كمية المواد التي تدخل اليه تساوي كمية المواد التي تخرج منه

وهذا المفاعل عبارة عن حوض يحتوي على خلاط يجعل التراكيز و درجة الحرارة و معدل سرعة التفاعل ثابتًا في كل ارجاء المفاعل و له حجم ثابت و في هذا المفاعل تتغير تراكيز المواد مع الزمن بسبب حدوث تفاعل كيمائي بين المواد المتفاعلة و يستخدم بشكل عام للسوائل و الغازات ذات الضغوط المنخفضة و للعمليات التي تتم عند درجات حرارة منخفضة

٢-المفاعل المستمر غير المتجانس (المفاعل الأنبوبي) Tubular reactor (plug flow reactor)

و يتكون من أسطوانة تعمل بشكل مستمر و يتغير فيها تراكيز المواد بالاتجاه الأفقي للمفاعل اي باتجاه سير التفاعل (اي اتجاه سير المتفاعلات للنواتج) و لا تتغير باتجاه قطر الأسطوانة و بالتالي فإننا لا نستطيع القول ان التركيز ثابت في جميع أنحاء المفاعل

*-*هذا المفاعل حجمه ثابت و يستخدم مع الغازات ذات الضغوط العالية *

*-*من المشاكل الموجودة في هذا المفاعل هي صعوبة التحكم بدرجات الحرارة العالية لذلك تظهر مشكلة البقع الشمسية و هي حدوث اهتراء و تآكل لبعض المناطق الموجودة في المفاعل بسبب درجات الحرارة العالية *

F_0, T_0, c_0

T_c

h

T, c

r

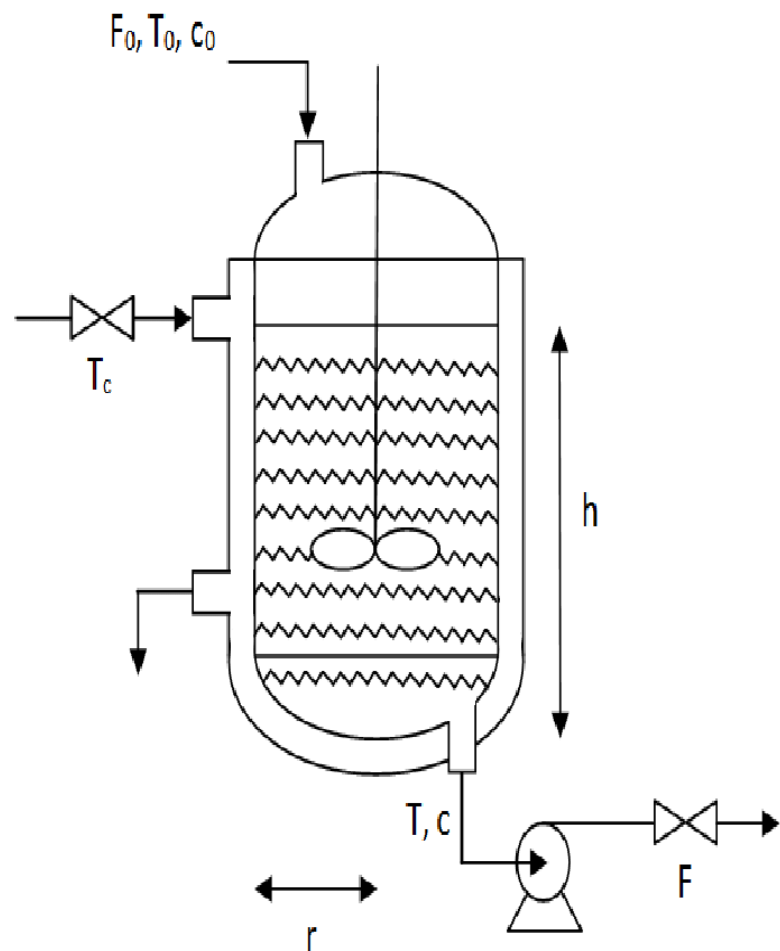
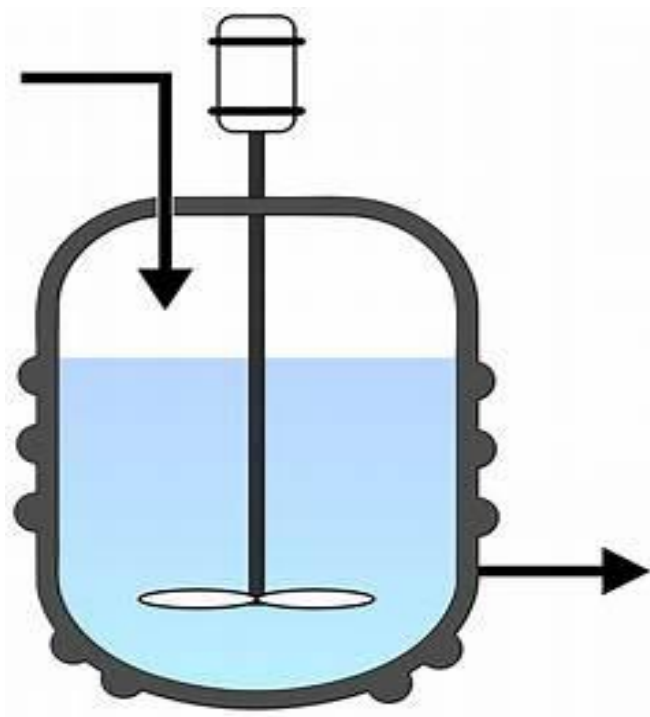
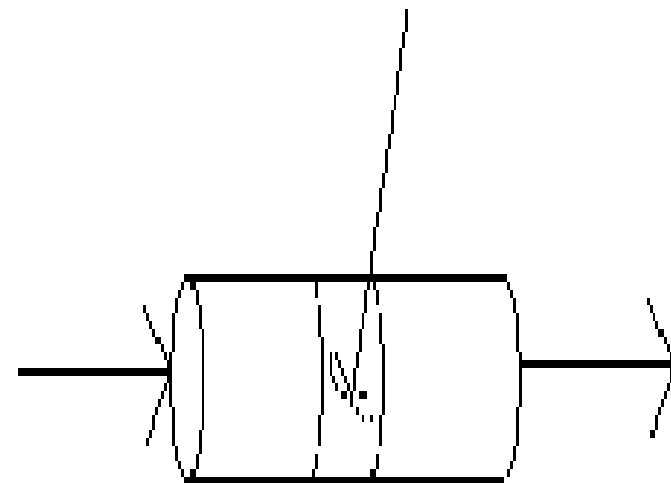
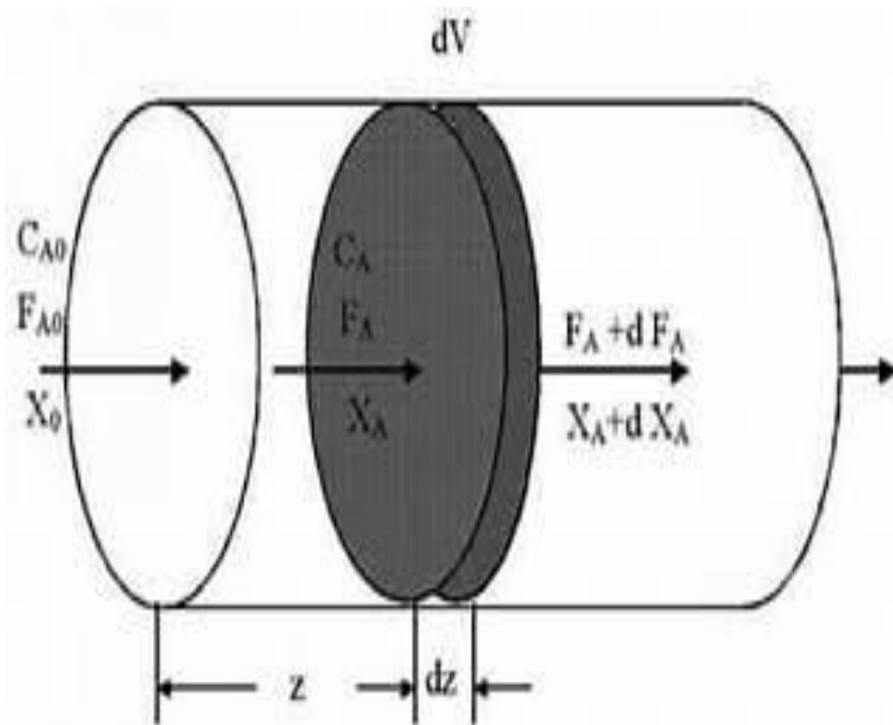
F

dV

C_{A0}
F_{A0}
X_0

C_A
F_A
X_A

$F_A + dF_A$
$X_A + dX_A$

z
dz

Plug Flow Reactor (PFR)

استخدامات المفاعلات الكيماوية

- مفاعل الوجبات

Batch reactor

يستخدم مفاعل الوجبات في :

١-انتاج كميات صغيرة

٢-لاجراء تجربة لانتاج مواد جديدة صناعيًا

٣-انتاج مواد لها تكلفة اقتصادية عالية ، فيتم تجربتها ثم يتم تحويلها لمفاعل الوجبات المستمرة

***-*مميزات مفاعل الوجبات :**

نسبة تحول المواد المتفاعلة الى مواد ناتجة تكون كبيرة جدا

***-* عيوب مفاعل الوجبات :**

١-صعوبة انتاج كميات كبيرة من المواد

٢-تحتاج الى تكلفة اقتصادية عالية لتشغيل العُمال

-* مميزات المفاعل شبه المستمر :

١-امكانية التحكم بدرجات الحرارة العالية

٢-تقليل التفاعلات الجانبية الغير مرغوبة عن طريق التحكم بتراكيز المواد

٣-يمكن استخدامه للتفاعلات التي تحول المواد الى اكثر من طور

-* عيوب المفاعل شبه المستمر :

١-صعوبة انتاج كميات كبيرة من المواد

٢-تحتاج الى تكلفة اقتصادية عالية لتشغيل العُمال

***-* مميزات المفاعل المستمر CSTR**

١-يمتاز هذا المفاعل بالقدرة على التحكم بدرجة الحرارة
٢-المواد الناتجة تمتاز بأنها متجانسة في جميع خصائصها

***-*عيوب المفاعل المستمر CSTR**

١-تحول المواد المتفاعلة الى مواد ناتجة فيه بطيء جدا
٢-حجم المفاعلات كبير

***-* استخدامات المفاعل المستمر :**

يستخدم مع المواد التي تحتاج الى حاجة ماسة جدا للخلط

***-* مميزات المفاعل المستمر PFR**

١-سهل الصيانة

٢-نسبة تحول المواد المتفاعلة الى مواد ناتجة تكون كبيرة جدا

***-* عيوبه المفاعل المستمر PFR**

صعوبة التحكم بدرجات الحرارة

***-* استخدامات المفاعل المستمر PFR**

يستخدم بشكل كبير مع الغازات

انواع خاصة من المفاعلات

١-مفاعلات الطبقة المُميعة

٢-وحدة التحطيم باستخدام عامل مساعد

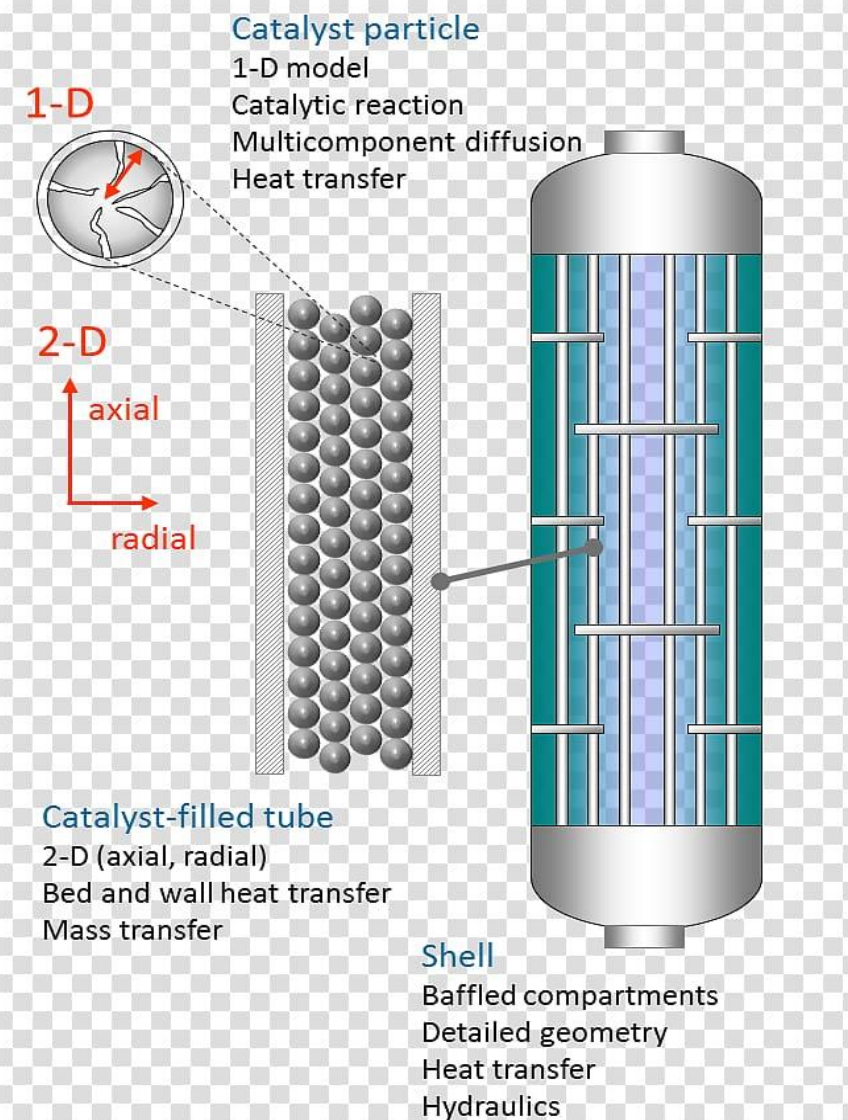
٣-المفاعل الثابت

Catalyst particle
1-D model
Catalytic reaction
Multicomponent diffusion
Heat transfer

1-D

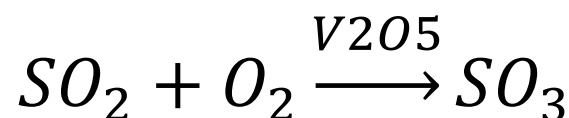
2-D
axial
radial

Catalyst-filled tube
2-D (axial, radial)
Bed and wall heat transfer
Mass transfer

Shell
Baffled compartments
Detailed geometry
Heat transfer
Hydraulics

مفاعلات الطبقة المميعة

وهي المفاعلات التي تحوي على مواد وسيطة (عوامل مساعدة) لزيادة سرعة التفاعل

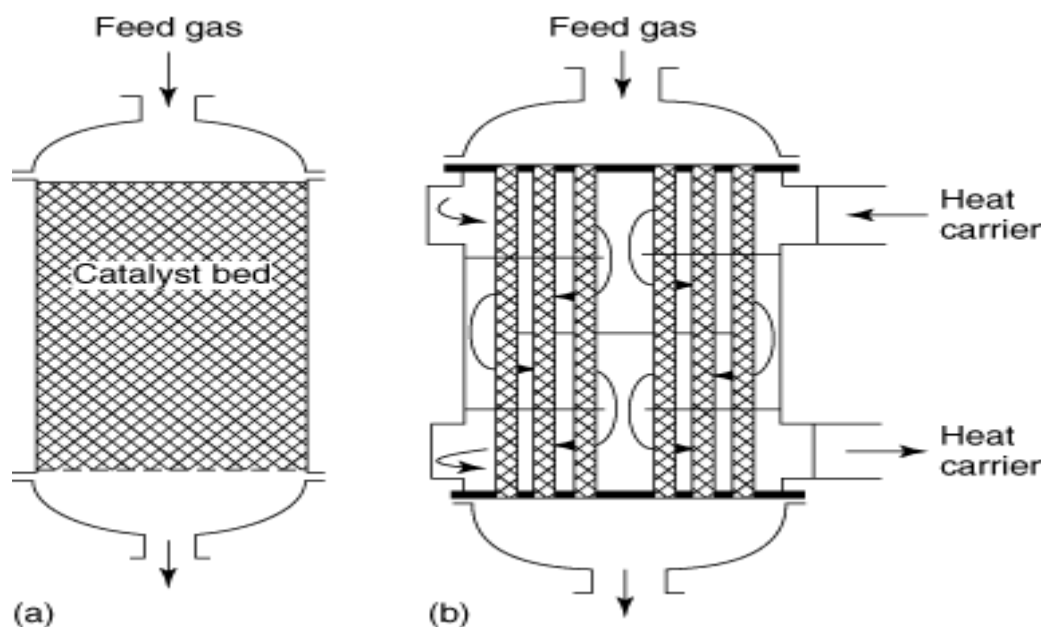
مثال:

$$SO_2 + O_2 \xrightarrow{V2O5} SO_3$$

عملية تحويل غاز ثاني اكسيد الكبريت الى ثالث اكسيد الكبريت باستخدام خامس اكسيد الفاديوم

وحدة التحطيم باستخدام عامل مساعد

و تستخدم في مصفآة البترول لتحضير البنزين حيث يمرر العامل المساعد على المواد المتفاعل بحيث تعمل على تكسيرها و تحطيمها لانتاج النواتج

المفاعل الثابت

و يحتوي على العامل المساعد و تمر عليه المواد المتفاعلة للحصول عليه النواتج

الخلط العكسي و تأثيره على تصميم المفاعلات Back Mixing

عند العمل على إعادة تدوير العامل المساعد في المفاعل فيجب الأخذ بعين الاعتبار ان يكون معدل تدفق التدوير اكبر من معدل التدفق الأصلي مع وجود خلاط جيد يعمل على خلط المواد من اجل الحصول على خليط متجانس و كنتيجة لعملية التدوير فإننا نحافظ على درجة الحرارة ثابتة اثناء التشغيل و بما ان المفاعل يعمل بشكل مستمر فإن اي معاملات تقاس في بداية التجربة تبقى ثابتة مع الزمن حتى النهاية و لكن بسبب عملية خلط العامل المساعد النقي مع العامل المساعد المحطم الذي يأتي من التدوير فإن توزيع المنتج (الناتج) يمكن ان يتغير في المفاعل و بالتالي فإن

تدوير العامل المساعد يضيف تعقيدا للمفاعل

إيجابيات إعادة التدوير : تقليل التكلفة الاقتصادية

سلبيات إعادة التدوير : تعقيد عمل المفاعل و صعوبة التحكم بتجانس المواد

اتزان المادة حول المفاعل

قانون الاتزان المادي :

- Input –Output +Generation –consumption =Accumulation

التراكم = الاستهلاك - الإنتاج + الخارج - الداخل

الاتزان المادي لمفاعل الوجبات

Input=output=0

$$\frac{N_f - N_i}{t} = -r_A * V$$

“Equation of Batch reactor “

الاتزان المادي للمفاعل شبه المستمر
يوجد حالتين:

1-input =zero
2-output=zero

أول حالة

input =0

$$\frac{dN_A}{dt} = -FA_o - r_A * V$$

“Equation of semi continuous reactor”

الحالة الثانية

Output=0

$$\frac{dN_A}{dt} = FA_i - r_A * V$$

"Equation of semi continuous reactor"

معادلة الاتزان المادي للمفاعل المستمر

CSTR

Accumulation=0

$$V = \frac{F_i - F_f}{-r_A}$$

"Equation of continuous reactor *CSTR*"

معادلة الاتزان المادي للمفاعل المستمر

PFR

Accumulation=0

$$V = \frac{F_i - F_f}{-r_A}$$

"Equation of continuous reactor *PFR*"

اتزان الطاقة حول المفاعل

اتزان الطاقة حول المفاعل

$$\frac{dE}{dt} = Q - Wi + \sum_{i=1}^{n} Fi \ \ Ei - \sum_{o=1}^{n} Fo \ \ Eo$$

$$E = U + \frac{v^2}{2} + gz$$

الشغل

الشغل يقسم الى نوعين :

1-shaft work

هو الشغل اللازم لإدخال المواد و إخراجها من الفاعل

$$Wi = \sum_{i=1}^{n} Fi\ \ PVi\ - \sum_{o=1}^{n} Fo\ \ PVo$$

2-flow work

هو الشغل المرافق لأدوات الخلط و المراوح

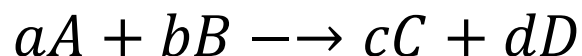
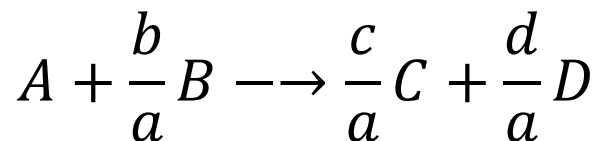
الشكل النهائي لمعادلة اتزان الطاقة :

- $\frac{dE}{dt} = Q - Wi + \sum_{i=1}^{n} Fi\ \ Ei - \sum_{o=1}^{n} Fo\ \ Eo + \sum_{i=1}^{n} Fi\ \ PVi - \sum_{o=1}^{n} Fo\ \ PVo$

و اذا أخذنا على سبيل المثال التفاعل التالي :

$$aA + bB \dashrightarrow cC + dD$$

بالقسمة على a

$$A + \frac{b}{a}B \dashrightarrow \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D$$

المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة

$$\sum_{i=1}^{n} HiFi = H_{A1}F_{A1} + H_{B1}F_{B1} + H_{C1}F_{C1} + H_{D1}\ F_{D1}$$

و كذلك الأمر للمواد الناتجة

حرارة التفاعل ΔHR

تحسب عند درجة حرارة معينة و غالبا ما تكون درجة الحرارة النهائية

$$\Delta HR(T) = \frac{d}{a}HD(T) + \frac{c}{a}HC(T) - \frac{b}{a}HB(T) - HA(T)$$

ملاحظة مهمة جدا**

اذا كان التفاعل مستمر

$$\frac{dE}{dt}=0$$

في المفاعلات التي تحوي تفاعلات طاردة او ماص فإن معدل تدفق الطاقة من و الى المفاعل سيكون

Q

$$Q = U.A.(Ta - T)$$

U معامل التبادل الحراري

A مساحة سطح التبادل الحراري

Ta درجة حرارة السائل

T درجة حرارة المفاعل

الوحدة الثالثة : السلفنة و السلفتة

الوحدة الثالثة : السلفنة و السلفتة

السلفنة هي العملية الكيماوية التي يتم من خلالها ادخال مجموعة حمض السلفونيك SO_2OH او الملح المقابل له او هاليد السلفونيك SO_2Cl الى المركب العضوي لترتبط هذه المجموعات بذرة الكربون لتكون مركب جديد يسمى السلفون او السلفونات و في حال ارتباطها بذرة نتروجين تسمى «السلفامات»

انواع السلفنة من حيث العملية الكيماوية

- تقسم انواع السلفنة من حيث العملية الكيماوية الى ٦ انواع:

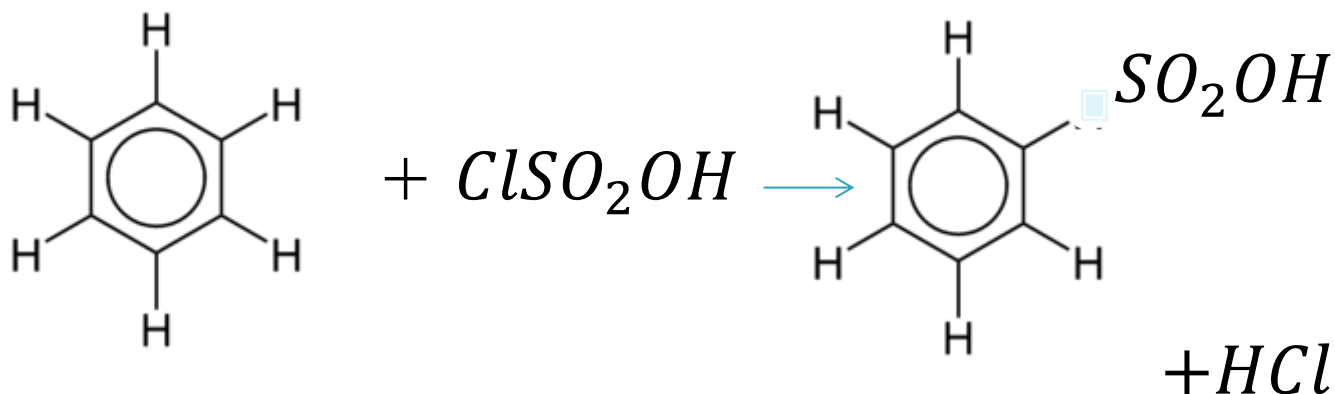
- 1-sulfochlorination

هي عملية ادخال (SO_2Cl) الى المركب العضوي مثل الألكان

- 2-Halosulfoniation

هي العملية التي تهدف الى ادخال SO_2F او SO_2Cl الى مركب عضوي

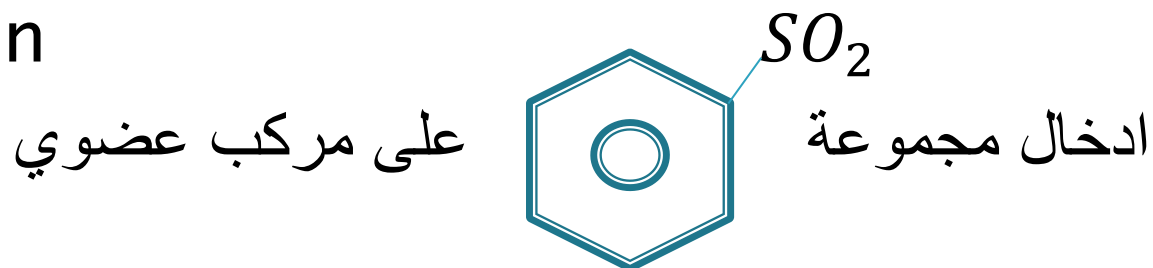
عن طريق حدوث لتفاعل للمادة العضوية مع $ClSO_2OH$ FSO_2OH

$$C_6H_6 + ClSO_2OH \rightarrow C_6H_5SO_2OH + HCl$$

3-sulfoxidation

هي العملية التي فيها استعمال SO_2 و الأكسجين من اجل سلفنة المركبات العضوية

4-sulfoalkylation

هي عملية ادخال مجموعة SO_2R
$SO_2C_2H_5$ على المركب العضوي

5-sulfoarylation

على مركب عضوي

6-sulfoacylation

ادخال مجموعة SO_2CORالى مركب عضوي

السلفتة :

هي العملية الكيماوية التي يتم من خلالها ادخال $-OSO_2OH$ الى المركب العضوي لترتبط مع الكربون و تعطي كبريتات حمض ذلك المركب مثل :

$$C_2H_5OSO_2OH$$

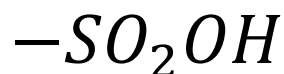
ايثل كبريتات الحمض

و في بعض الأحيان يرتبط المركب العضوي بمجموعة الكبريتات كما هو مبين

$$R\ SO_5R$$

مكونة كبريتات المركب

انواع السلفنة

انواع السلفنة من حيث انواع المركبات العضوية المرتبطة بها مجموعة $-SO_2OH$

١-سلفنة المركبات الاوليفينية و الاوليفينية الحلقية

٢-سلفنة المركبات العطرية

٣-سلفنة المركبات الغير متجانسة

٤-السلفامات

في النوع (٣،٢،١)

ترتبط مجموعة SO_2OH مع الكربون مباشرة

في النوع (٤)

ترتبط مع ذرة النتروجين

انواع السلفتة

١-سلفات الالكين

٢-سلفات الكحول

٣-سلفات المركبات الحلقية

٤-سلفات الكربوهيدرات

٥-سلفات السكريات المتعددة المفتوحة

استعمالات مركبات السلفنة و السلفتة :

استعمالات مركبات السلفنة و السلفتة :

١-في صناعة كبريتات اللقنين

٢-في صناعة الورق

٣-عوامل مساعدة

٤-في صناعة المواد الملونة الأصباغ

٥-في صناعة البلاستيك و الاصماغ

٦-في المنظفات الكيماوية

٧-في العقاقير الطبية

٨-ك عوامل تحلية و عوامل ضد التخثر و خاصة الدم

عوامل السلفنة و السلفتة :

عوامل السلفنة و السلفتة :

1) غاز SO_3 او المركبات الناتجة منه

SO_3 , H_2SO_4 , $Oleum$

$RH + SO_3 \rightarrow RSO_3H \equiv RSO_2\mathrm{OH}$ سلفون

$ROH + SO_3 \rightarrow ROSO_3H \equiv ROSO_2\mathrm{OH}$ سلفات

$RH + H_2SO_3 \rightarrow RSO_3H \equiv RSO_2OH$ سلفون

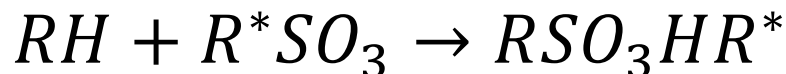
$RH + Oleum \rightarrow RSO_3H \equiv RSO_2\mathrm{OH}$ سلفون

a) $ClSO_2OH$

$RH + ClSO_2OH \rightarrow RSO_3H + HCl$ سلفون

$ROH + ClSO_2OH \rightarrow ROSO_3H + HCl$ سلفات

b) SO_3 مرتبط بمركب عضوي

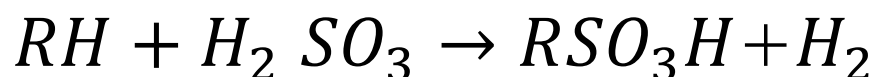
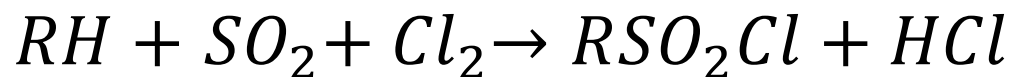
$$RH + R^*SO_3 \rightarrow RSO_3HR^*$$

c) NH_2SO_2OH حمض السلفاميك

- 2-SO_2 غاز

a) H_2SO_3 حمض الكبريتوز

$$RH + H_2\ SO_3 \rightarrow RSO_3H + H_2$$

b) $Cl_2 + SO_2$

$$RH + SO_2 + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + HCl$$

- C) $\boldsymbol{Cl_2 + O_2}$

و يضاف اليه Acetic anhydride استيك انهايدرايد وتتم هذه العملية في حالة Sulfoxidation للمركبات العضوية و خاصة الالكانات لتكوين السلفون

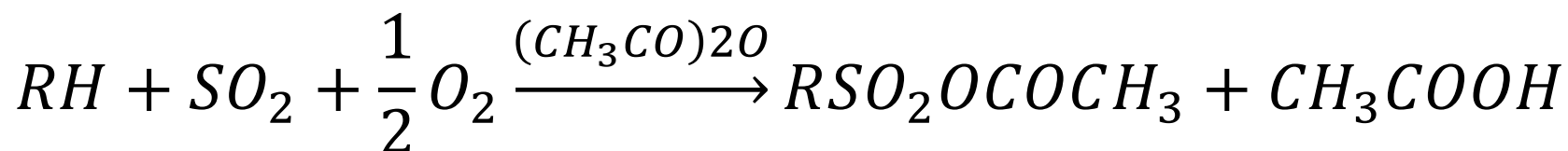
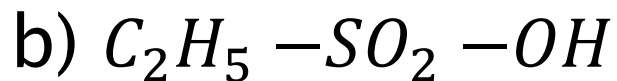
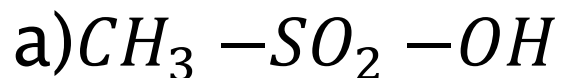
$$RH + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{(CH_3CO)2O} RSO_2OCOCH_3 + CH_3COOH$$

Sulfoalkylation عوامل

a)$CH_3 - SO_2 - OH$

b) $C_2H_5 - SO_2 - OH$

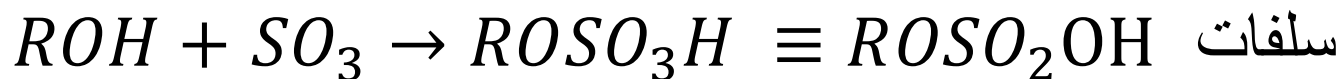
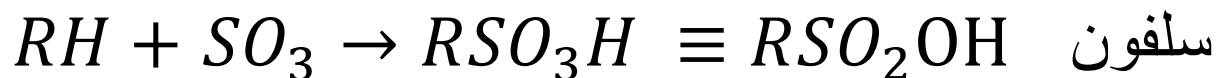
c) $RCOSO_2OH$

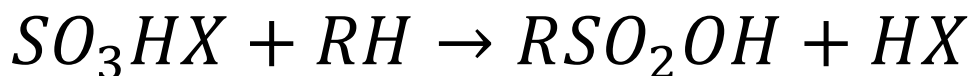
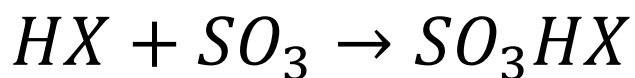
d)RSO_2OH

السلفنة باستخدامSO_3 و المركبات المستخلصة منه :

يعتبر SO_3 اقوى عامل (سلفنة و سلفتة) و ميكانيكية عمله في السلفنة هي مجرد الإضافة

حيث يدخل SO_3 الى المركب الجديد حسب التفاعل التالي:

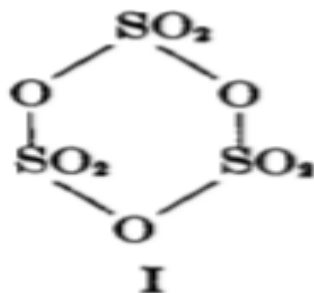
$$RH + SO_3 \rightarrow RSO_3H \equiv RSO_2\mathrm{OH}$$ سلفون

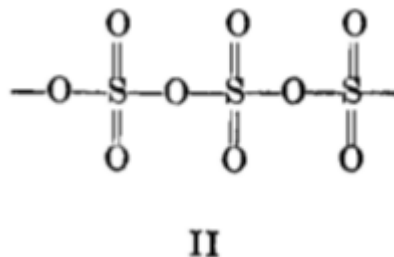
$$ROH + SO_3 \rightarrow ROSO_3H \equiv ROSO_2\mathrm{OH}$$ سلفات

هذا و يمكن للمركبات العضوية ان تعمل كعامل سلفنة مثلSO3
شريطة ان تتفاعل هذه المركبات مُسبقًا معSO3لتحصل عليه ثم تمنحه للمركب العضوي المراد سلفنته ومثال على ذلك

$$HX + SO_3 \rightarrow SO_3HX$$
$$SO_3HX + RH \rightarrow RSO_2OH + HX$$

حيث ان المركب HX تفاعل اولاً مع SO3فأصبح SO3HX
و بذلك اصبح غنيًا ب SO3الذي منحه عند تفاعله مع RHفأصبح عامل سلفنة وعند التفاعل يخرج HXمرة أخرى كناتج تفاعل من الشبكة الأصلية

السلفنة بإستخدام مشتقات SO_3 $(H_2SO_4\ , Oleum\ )$

تعتبر هذه العوامل عوامل سلفنة لوجود صفات مشتركة بينهما فيزيائيًا

ان مركب SO3 يأخذ شكلا حلقيًا

و في حال تعرضه الى بخار الماء يتحول من الشكل الحلقي الى الشكل السلسلي

II

و يعتبر الشكل الحلقي عامل سلفنة بينما لا يعتبر الشكل السلسلي من عوامل السلفنة ومن ان كلاهما من المبلمرات الموجودة في الحالة الصلبة تحت الظروف العادية الا إننا نرغب بالمحافظة على الشكل الحلقي حتى تبقى عامل سلفنة و يتم بإضافة كميات قليلة من بعض المركبات مثل (البور ، الكبريت ، الفسفور)(P,S,B)

و ذلك لان لها خاصية حب الامتصاص و الامتزاج مع الماء مما يؤدي للتقليل من حب ميول SO_3 للماء

ولكم في حال امتزاج SO3في الماء تطلق كميات كبيرة من الحرارة مكونة هيدريدات الSO3 و التي تمثل مشكلة عند استخدامها كعوامل للسلفنة و ذلك لصعوبة التخلصSO3 من الماء للدخول في عمليات السلفنة و للتغلب على هذه المشكلة يجب ان يكون تركيزSO3 عالي او نضه هيدريداتSO3 في درجات حرارة عالية مما يؤدي لانفصال الماء عنها و يصبحSO3 العامل الرئيسي للسلفنة وهذا يوضح انه حتى بإستخدامH2SO4 فإن الماء هو للإذابة فقط عامل السلفنة الفعال هوSO3

$$SO_3 + H_2O \rightarrow \ H_2SO_4$$

يعتبر H_2SO_4 , $Oleum$ من هيدريدات SO_3

$H_2 SO_4$, SO_3 لها صفات متضادة كعوامل السلفنة بينما يتخذ موضعا وسطا بينهما

SO_3	H_2SO_4
يذوب في المركبات العضوية	له قابلية ذوبان قليلة
عامل سلفنة قوي	عامل سلفنة بطيء
يطلق كمية من الطاقة عند استخدامه	يمتص كمية من الطاقة عند استخدامه
يتم تفاعل السلفنة سريعًا و كاملًا	يكون تفاعل السلفنة جزيئي و بطيء
يوجد تواجد للتفاعلات الجانبية	نادرًا ما يحدث تفاعلات جانبية
حجم جهاز السلفنة صغير	حجم جهاز السلفنة كبير
يستخدم على شكل بخار عند ٤٤,٨ س	يستخدم بشكل سائل و كذلك الاوليوم

التفاعلات الكيماوية المهمة للسلفنة

أ) سلفنة المركبات العطرية :

تتم هذه العملية بواسطة عوامل سلفنة خاصةSO_3ومن ميزات هذه السلفنة الحصول على تفاعلات جانبية غير مرغوبة يساعد على وجودها بعض العوامل وهي :-

١-طبيعة المركب العضوي العطري المراد سلفنته

٢-طبيعة عامل السلفنة

٣-طبيعة ظروف السلفنة مثل درجة الحرارة و الضغط و التركيز

و عادة ما تكون التفاعلات الجانبية مثل :-

١-تكوين السلفونات الجانبية الغير مرغوبة

٢-تكوين مركبات كيميائية معقدة الشكل

٣-تحصل تفاعلات الاكسدة بالاضافة الى تفاعلات السلفنة

٤-تكوين مركبات الهيدرايد

٥- تكوين سلسلة من تفاعلات السلفنة

يستخدم عادة في سلفنة المركبات العطرية عوامل سلفنة قوية و موجودة في الحيز البخاري و عند ظهور تفاعلات جانبية فأنها تظهر كما يلي:-

١-يحصل تسلسل تفاعلات السلفنة في سلفنة المركبات السلسلية و الحلقية مثل (الانتراسين) يكون على شكل درجات مثل السلفنة الثنائية او السلفنة الثلاثية او السلفنة المتعددة

- عند حصول تفاعلات الاكسدة كتفاعلات جانبية فإنه غالبًا ما تحصل في سلفنة المركبات العضوية الحلقية السلسلية عند درجات حرارة عالية بوجود عوامل مساعدة مثل الزئبق

٣-لتجنب العوامل الجانبية أعلاه و للحصول على السلفون المطلوب يتم عادة تعديل درجات الحرارة و استخدام عوامل مساعدة قياسية

- ب)سلفنة البنزين

تتم سلفنة البنزين بH_2SO_4 , $Oleum$, SO_3

ملاحظات:

*-*في حال سلفنة البنزين بSO_3 او 10% $Oleum$ فإن البنزين ميال لانتاج تفاعلات جانبية ينتج فيها سلفونات إضافية

*-*في حال سلفنة البنزين ب H_2SO_4 فإن تركيز الحمض يجب ان يكون اكبر من٧٨% و ليستطيع البنزين SO3من الحمض للتغلب على حب اجتذاب SO3للارتباط بالماء و الامتزاج به

في حال سلفنة البنزين بH_2SO_4:-

للحصول على كمية كبيرة من السلفنة يتطلب ذلك :-

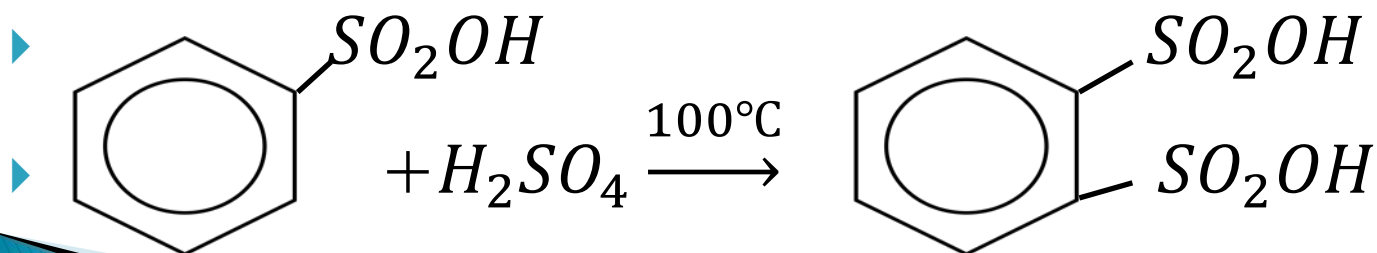
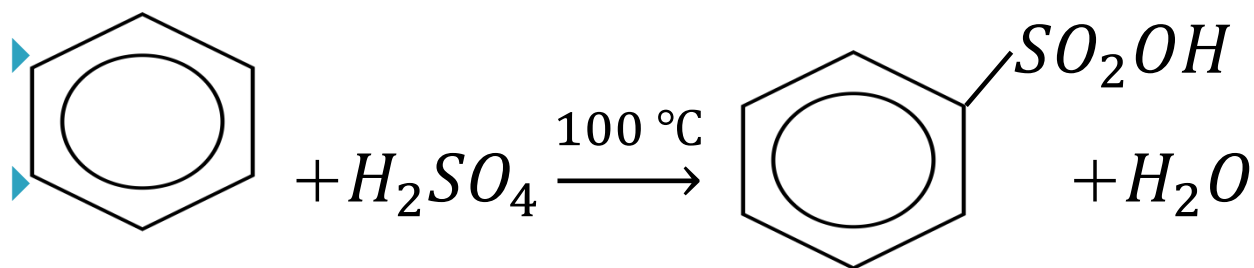
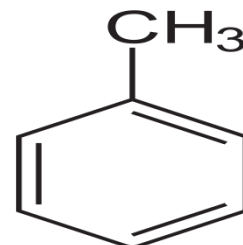
١-اضافة كمية من حمض الكبريتيك بشكل فائض

٢-اجراء عملية تقطير تجزيئي بعد اضافة الحمض الى حيز التفاعل و بهذه الطريقة نضمن تحويل الحمض الى شكل مركز اكثر من ٧٨% فتصبح عملية السلفنة مُجدية

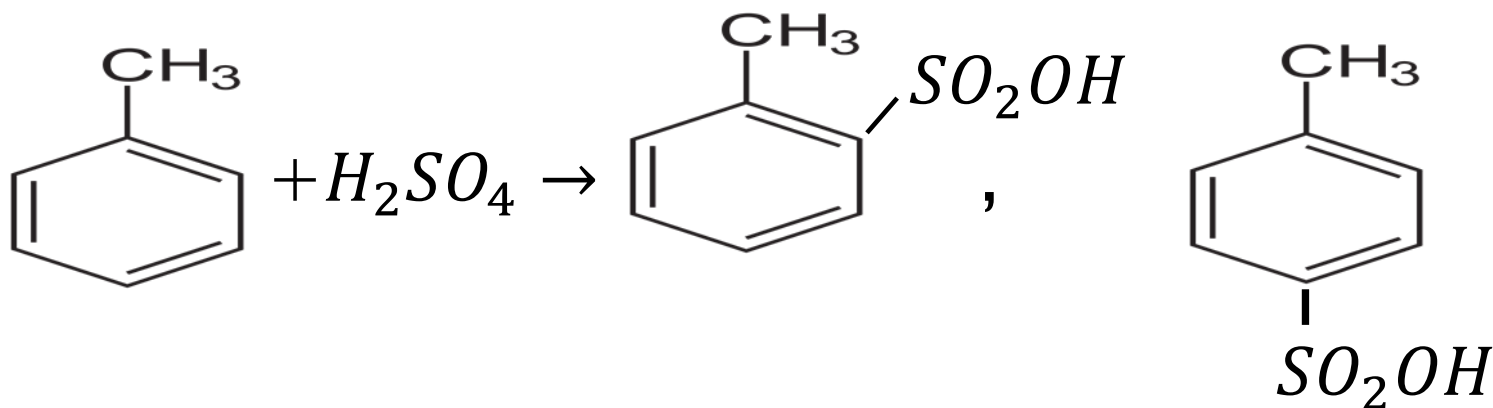
٣-سلفنة البنزين للمرة الاولى يتم فيها ادخال مجموعة السلفون الى البنزين أما السلفنة الثانية فان ادخال مجموعة سلفون أخرى على حلقة البنزين تواجه صعوبة كما ان السلفنة الأولية تحتاج ١٠ ساعات زمنية فقط يتم خلالها رفع درجة الحرارة الى درجة الحرارة المطلوبة ليتم التفاعل كما يتم التفاعل بشكل كامل و تكون درجة الحرارة ١٠٠ م

بينما السلفنة الثانية فإن الناتج من عملية السلفنة الأولية يحتاج من (٦-٧) ساعات إضافية لإدخال مجموعة سلفون ثانية

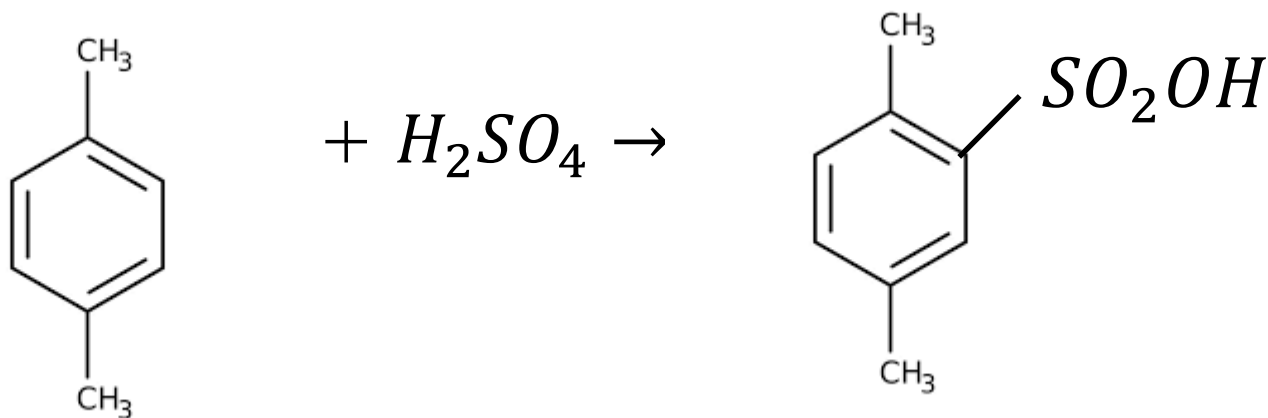
$$C_6H_6 + H_2SO_4 \xrightarrow{100\ ^\circ C} C_6H_5SO_2OH + H_2O$$

$$C_6H_5SO_2OH + H_2SO_4 \xrightarrow{100^\circ C} C_6H_4(SO_2OH)_2$$

سلفنة التلوين

ان سلفنة التلوين (toluene structure: benzene ring with CH_3) تشبه سلفنة البنزين حيث تتم باستعمال حمض الكبريتيك و تتم هذه العملية بطريقة التقطير التجزيئي كما هو الحال في سلفنة البنزين ، كما انه بالامكان سلفنة التلوين باستخدام SO_3

ان مجموعة CH_3 الموجودة على حلقة البنزين تعمل على توجيه السلفون الى موقعي Ortho ,para

$$C_6H_5CH_3 + H_2SO_4 \rightarrow o\text{-}CH_3C_6H_4SO_2OH \;,\; p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2OH$$

- سلفنة الاكسيلين

تتم سلفنة الاكسيلين باستعمال SO3 في حال استخدام حمض الكبريتيك نستخدم التقطير التجزيئي

$$\text{p-}C_6H_4(CH_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_3(CH_3)_2SO_2OH$$

العوامل المؤثرة في عملية السلفنة

١-تركيز SO_3 في عامل السلفنة

٢-التركيب الكيميائي للمركب العضوي المراد سلفنته

٣-عوامل (الزمن/درجة الحرارة/قوة العامل المساعد)

٤-العامل المساعد المستخدم

٥-المذيبات المستعملة في عملية السلفنة

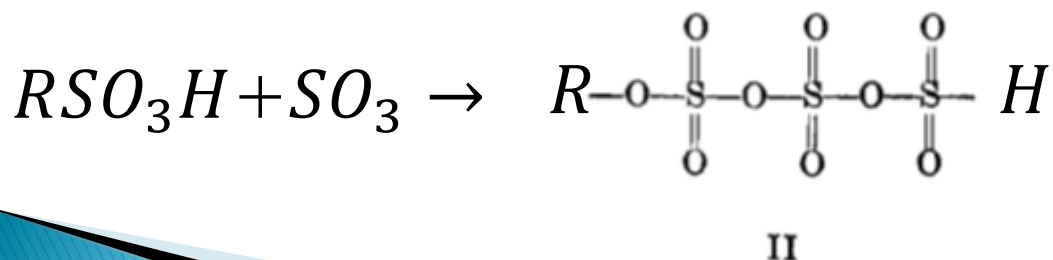
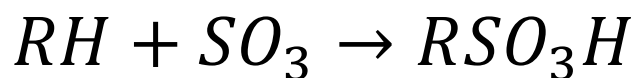
١-تركيز SO3

من اجل الحصول على سلفنة و سلفتة كاملة يجب ان نضع SO3 او العامل المساعد المحتوي عليه بتركيز معين .

عند استخدام SO3 بالتركيز المطلوب تتم عملية السلفنة بشكل سريع و سهل و ينتج في هذه الفترة من التفاعل على حمض السلفونيك الذي يتفاعل مع SO3 مرة ثانية ليُكون مركب مُعقد

$$RH + SO_3 \rightarrow RSO_3H$$

$$RSO_3H + SO_3 \rightarrow \quad R-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-H$$

II

و بإلقاء النظر على التفاعلات السابقة فإن جزء من المركب العضوي النشط حتى يتكون حمض السلفونيك SO_3 يتفاعل مع RH المراد سلفنته

و عندها يتكون المركب المعقد الذي يستخدم كعامل سلفنة و لكن يكون التفاعل بطيء و يختلف المعقد المنشط باختلاف المركب العضوي المراد سلفنته و بالتالي يختلف نشاط هذه المعقدات فكلما زاد نشاط المعقد المنشط زادت كفاءة عملية السلفنة فمثلا في سلفنة البنزين يتكون معقد منشط اكثر نشاطًا من المعقد المنشط الذي يتكون في سلفنة النفثالين لذا تكون سرعة سلفنة البنزين اسرع من سرعة سلفنة النفثالين

٣-تركيز هيدرات SO3

إن إذابةSO3 في الماء بنسب مختلفة يعطي هيدرات بتراكيز مختلفة

ولكن باعتبار حمض الكبريتيك عبارة عن هيدراتSO3و باختلاف هذه النسبة يؤدي الى اختلاف قوة عامل السلفنة

يعتبر الاوليوم هيدريدSO3 في الماء من المواد التي تحتوي على SO3 بنسب كبيرة ومن المهم لإتمام عملية السلفنة انه يجب ان يحوي الماء نسبة معينة من SO3 لا تقل عن حد معين П

و تختلف قيمة П من مركب عضوي الى أخر

و تعتمد قيمة∏ على العوامل التالية :-

١-تختلف قيمتها باختلاف المركب العضوي المراد سلفنته

٢-تتأثر بكمية المواد المراد سلفنتها

٣-تتأثر بتركيز حمض الكبريتيك

٤-تتأثر بتركيز SO_3

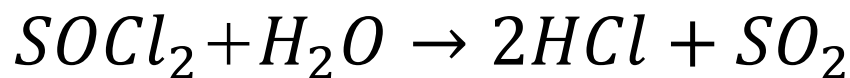
٥-تتأثر بالزمن الذي يحتاجه تفاعل السلفنة

و لزيادة قيمةΠمن اجل الحصول على سلفنة كاملة يمكن الحصول على ذلك بالطرق التالية :-

١-استعمال كمية زائدة من حمض الكبريتيك :-حيث ان وجود كمية التي زائدة من الحمض تعمل على المحافظة على نسبةSO_3تقل بتفاعل بسبب تكون الماء في بعض التفاعلات لذا فوجود كمية زائدة من الحمض تؤدي الى الحصول على قيمةSO_3اقل من Πويجب ان تتم العملية عند درجة حرارة ثابتة

٢-ازالة كميات الماء من حيز التفاعل بطريقة فيزيائية و تتم عن طريق وضع المفاعلات في حيز تقطير داخل جهاز السلفنة حيث يتم فصل كمية من الماء اثناء التفاعل مما يُسبب زيادة $SO3$ فوق π

٣-ازالة كمية من الماء من حيز التفاعل بطريقة كيميائية :-و ذلك عن طريق اضافة مادة تتفاعل مع الماء الموجود و الناتج من التفاعل فتزداد قيمةSO3عن Πومن هذه المركبات الهالوجينات مثل $SOCl_2, BF_3$

$$SOCl_2 + H_2O \rightarrow 2HCl + SO_2$$

٢-التركيب الكيميائي للمركب العضوي المراد سلفنته :-

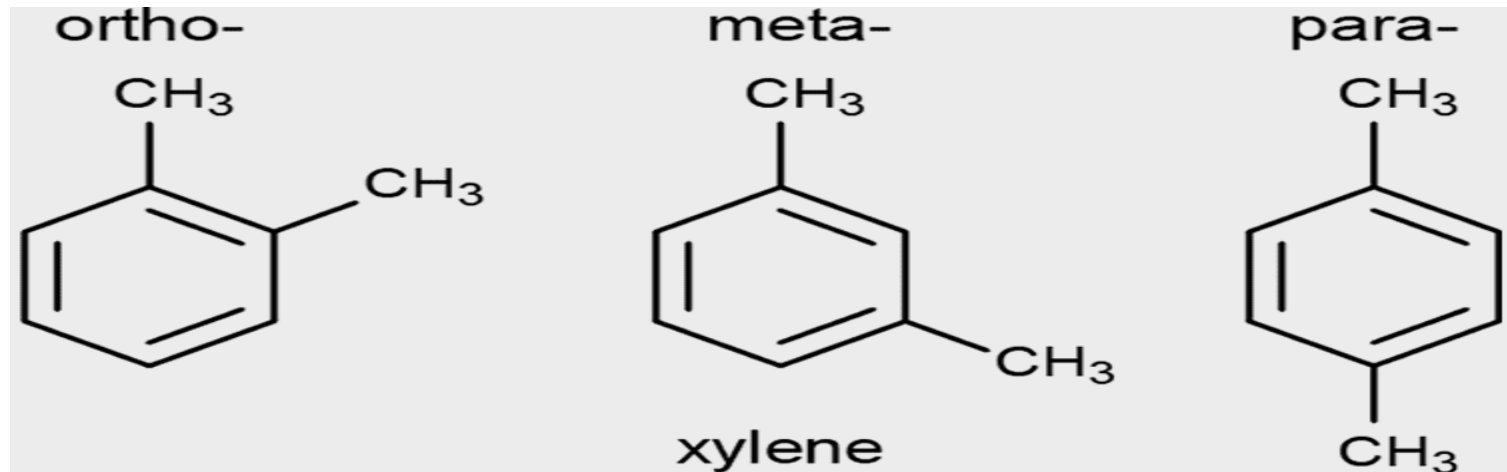
و يلعب هذا التركيب دورًا خاصًا في سلفنة المركبات العطرية و مشتقات البنزين و يمكن توضيح ذلك كما يلي :-

أ)وجود مجموعة مستبدلة للهيدروجين في حلقة البنزين لها تأثير في داخل توجيهSO3الحلقة فمثلا مجموعات

{CH3,NH2,OH}توجه نحو {O,P}و تعمل هذه المجموعات على تسهيل عملية السلفنة

بينما

{OCR/NO2/CH}تعمل على إيجاد صعوبات لعملية السلفنة و دخول SO3لحلقة البنزين

ب)ان مجموعة SO3 الداخلة الى الحلقة تفضل الوضع البعيد عن المجموعة المستبدلة لذا يمكن وجود عدة أشكال للمركبات بعضها تتم بها السلفنة بطريقة سهلة و بعضها بطريقة صعبة

في الشكل الاول يكون ادخال SO3 الى البنزين صعب لانه سيكون مجاور لاحد مجموعتي CH3 أما الشكل الثاني و الثالث يتم ادخال SO3 بسهولة لأنها تستطيع اخذ موقع بعيد عن CH3

ج) في حال سلفنة المركبات العطرية متعددة الجزيئات فإنه يتم الحصول على مركبات متعددة السلفات

oleum

SO3H

SO3H

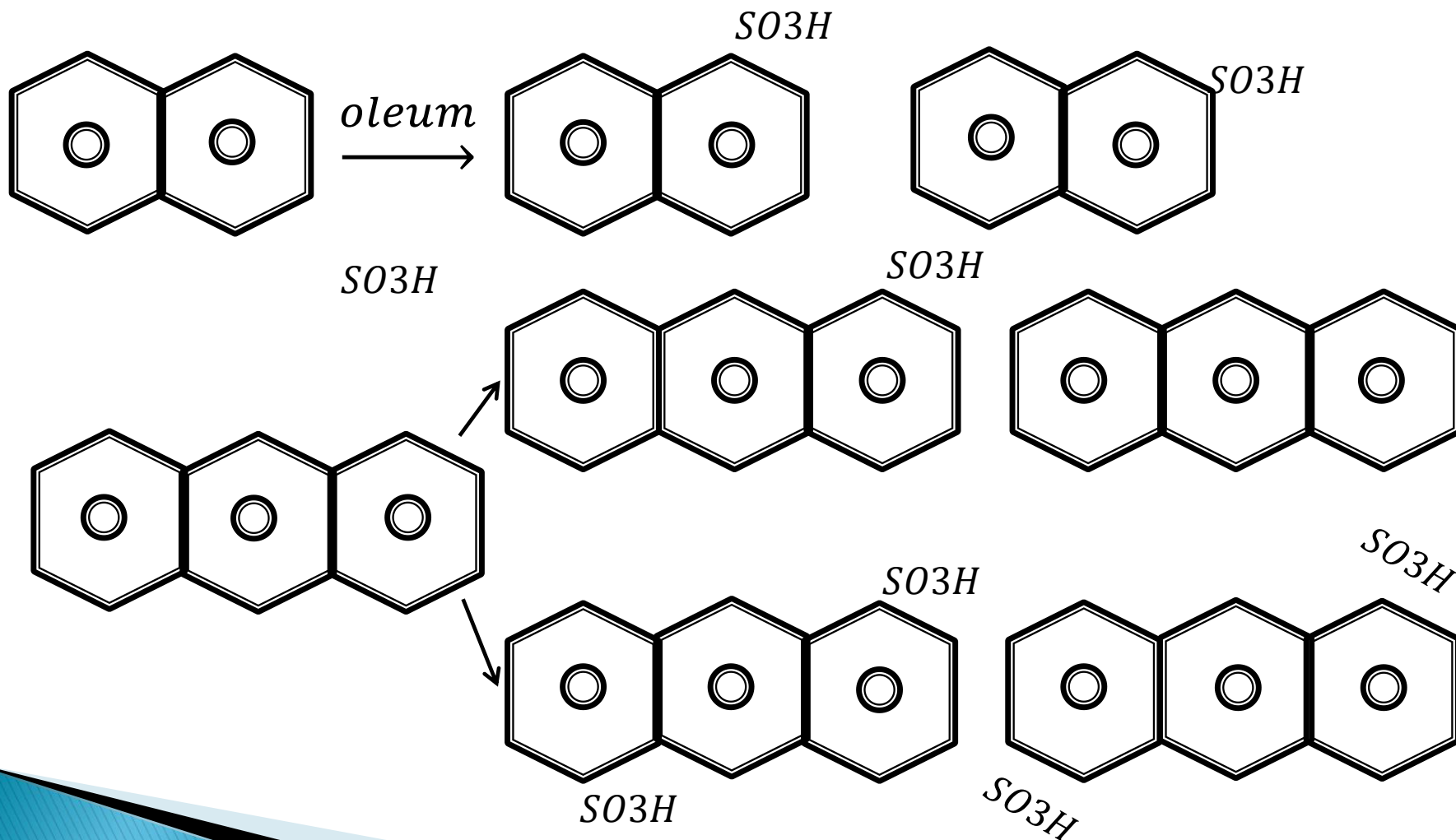
SO3H

SO3H

SO3H

SO3H

SO3H

SO3H

٣-الزمن ،الحرارة ،قوة العامل المساعد

هذه العوامل الثلاث ترتبط معًا لتعطي تأثير شامل على عملية السلفنة و السلفتة و تعمل على :

١-الحصول على تفاعل السلفنة بشكل سريع

٢-الحصول على كمية اكبر من المنتج

٣-الحصول على افضل انتاج و تجنب النواتج الجانبية و الإضافية

و للمحافظة على هذه العوامل فإنه يتطلب :

١-استعمال عوامل سلفنة قوية

٢-استعمال كمية اكبر من عامل السلفنة

٣-رفع الحرارة لتسريع السلفنة

هذا و قد وجد ان تفاعلات السلفنة تتضاعف سرعتها في حال ارتفاع درجة الحرارة بمقدار ١٠س و لكن هذه الارتفاعات تصل لحد معين تصبح بعدها عملية رفع درجة الحرارة غير مرغوبة و تؤدي الى ظهور نواتج جانبية و في بعض الأحيان يُفضل ان تتم عملية السلفنة عند درجات حرارة منخفضة للحصول على ناتج افضل حتى لو استغرقت وقتًا طويلًا كما ان استعمال عوامل سلفنة قوية مثل SO_3 تؤدي الى زيادة سرعة التفاعل بحيث تحصل على انتاج اكبر لذا يُفضل وضع عوامل سلفنة قوية عند درجات حرارة منخفضة تجنبًا لحصول تفاعلات جانبية في حال ارتفاع درجة الحرارة و يجب الانتباه انه عند اختبار العامل القوي الى نوع المعقد الذي سيظهر و يؤثر على نوع الإنتاج

و يمكن تلخيص ما سبق بما يلي :-

١-يفضل العمل على درجات حرارة مرتفعة لتضاعف سرعة التفاعل لكن لحد معين لا تحدث تفاعلات جانبية

٢-يمكن مسارعة عملية السلفنة باستخدام عامل سلفنة قوي ،لكن يفضل استعمال العامل المناسب للمركب العضوي المراد سلفنته لتجنب المركب المعقد

٣-في بعض التفاعلات الحساسة يفضل إبقاء التفاعل بطيء للحصول على نوعية افضل

٤-عند رفع درجة الحرارة يسبب هذا انتاج صيغ مختلفة خاصة في المركبات العضوية العطرية و ذلك لان درجة الحرارة تؤثر على ترتيب الجزيئات و الذرات داخل حلقة البنزين و عند تفضيل صيغة كيميائية معينة يفضل اختيار درجة حرارة تعطي هذه الصيغة بصورة اكبر

٤-العامل المساعد لعوامل السلفنة :-

يضاف العامل المساعد لزيادة سرعة التفاعل و تقليل الزمن اللازم لها و تجنب النواتج الغير مرغوب بها و ذلك عند طريق قيامه بعدة أدوار :-

أ) تأثيره على عملية الترتيب في المركبات العطرية

في هذه الحالة يكون العامل المساعد هو الزئبق السائل

مثال:- سلفنة النتروبنزين و سلفنة الانثراكونيون عند استعمال الزئبق يتم الحصول علىά-sulfonationبينما في غياب الزئبق يتم الحصول B-sulfonation

ب)تسهيل عملية السلفنة و تحسين ظروفها :-

يقوم العامل المساعد بتسهيل عملية السلفنة حيث بالإمكان تجنب ارتفاعات درجة الحرارة و تجنب التفاعلات الجانبية الغير مرغوبة حيث يتم تسريع التفاعل و تحسين الإنتاج و مثال على ذلك :-

استعمال الزئبق في سلفنة البنزين للحصول على بنزين حمض السلفونيك

اهم العوامل المساعدة المستخدمة في السلفنة :

١-الزئبق

٢-املاح النحاس

٣-غاز NO_2

٤-فوق الأكاسيد

٥-حمض الاستيك

ج)تقليل التفاعلات الجانبية :-

تظهر التفاعلات الجانبية في السلفنة الأحادية و الثنائية حيث تكون سلفونات غير مرغوبة ،بينما يؤدي استعمال العامل المساعد لتقليل السلفونات و لكن لا يلغيها نهائيًا و لتقليل من التفاعلات الجانبية وجد انه بالإمكان معاملة المواد العضوية مع حمض الكبريتيك اولا ثم SO_3

٥-المذيبات المستعملة في السلفنة

ان معظم مركبات السلفونات تكون على شكل مواد صلبة او سائلة ذات لزوجة معينة لذا فإن عملية السلفنة يفضل ان تكون على شكل محاليل سائلة لتسهيل عملية مزج و تجانس المواد المتفاعلة و من اهم هذه المذيبات :

أ)الحمض الزائد

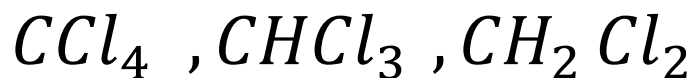
عادة ما يكون حمض الكبريتيك هو نفسه عامل سلفنة و يوضع بشكل زائد ليصبح عامل السلفنة فوق∏ ليقوم القسم الزائد من الحمض كمذيب للهيدروكربون و يعتبر حمض الكبريتيك مذيب جيد لانه :-

١-رخيص التكاليف ٢-لزوجته منخفضة ٣-يسهل عملية المزج و الإذابة و تتم فيه إذابة معظم المركبات العضوية

و يمكن استعمال حمض كلورو سلفونيك بكمية زائدة لسلفنه المركبات العطرية وخاصة في عملية كلوروسلفنة هذا و تتم إذابة المركبات العضوية في مذيبات السلفنة التي تضاف كمية من SO3 حتى يبقى التركيز اكبر من Π

ب)مذيبات الكلورة

عبارة عن مذيب جيد للسلفنة المركبات العطرية و يتميز بدرجة غليان عالية ،خامل نوعا ما (لا يدخل في عملية السلفنة) رخيص التكاليف ،لا يذوب في الماء ،لذا يستعمل في فصل المواد عن بعضها البعض ومن أمثلته:-

$$CCl_4 \ , CHCl_3 \ , CH_2 Cl_2$$

ج) سائل SO_2

عبارة عن مذيب يتميز بأنه رخيص و متوفر بكثرة و خامل (لا يدخل في عملية السلفنة) رائحته سيئة يسبب مشاكل تأكل و صدأ للأناء الذي فيه و يتوجب وضعه تحت ضغط مرتفع للحصول عليه بشكل سائل

د)المذيبات المائية:-

منها الماء ومحلول حمض الاستيك حيث يستعملان في تفاعلات السلفنة يؤثر الماء على المتفاعلات علما بان بعض المواد العضوية قليلة الذوبان في الماء لذلك يتم اضافة حمض الاستيك حتى يصبح الماء مذيب جيد

ه) مذيبات متنوعة :-

هناك انواع خاصة تستعمل بشكل خاص في بعض عمليات السلفنة مثل (الكحول ، البيوتانول) في حال استعمال حمض الكبريتيك في عملية السلفنة

و لكن في حال استعمال SO_3 في عملية السلفنة نستعمل النتروبنزين الجاف و البيريون

الاجهزة المستخدمة في الصناعة

المواد المصنوعة منها :-

أ)ان اغلب أجهزة السلفنة مصنوعة من الحديد المصقول (الزهر) المقاوم لحمض الكبريتيك بتركيز (٧٥-١٠٠)% في حدود مختلفة من درجات الحرارة و ذلك من اجل الحصول على عمر طويل للجهاز

ب)و للمحافظة على جهاز السلفنة الذي يبقى مُتأثرًا بفعل الاوليوم فإن الحمض يُزود لجهاز السلفنة بشكل بطيء مع المحافظة على تركيز الحمض دون الحد الذي يسبب الاهتراء

ج)يمكن خلط الحديد الزهر ببعض المواد لتحسينه مثل السيلكون ، لتكوين سبائك للحصول على صيغة مقبولة و هذه العملية لا تلغي تأثيرات الحمض على الجهاز بشكل كامل

د) ومن اجل تلاشي تأثير الحمض على جدار الجهاز فإنه تتم إيجاد طبقة داخلية من الطلاء المقاوم لعمل السلفنة تحمي الجدار الرئيسي المكون من الحديد الزهر او تزويد الجهاز بخطوط من الفولاذ او الزجاج او مواد مختلفة من الرصاص و النيكل و الفولاذ و هذه التحسينات تتوافق مع هذه العملية على أنها عملية اقتصادية

طرق السلفنة التجارية :

١-طريقة الوجبات ٢-الطريقة المستمرة

*-*ميزات و عيوب طريقة الوجبات:-

١-مفاعلها كبير الحجم و هي طريقة قديمة

٢-يتم فيها انتاج كمية كبيرة من المواد

٣-تتم على شكل دفعات و لذلك فهي مرنة لانه يمكن اضافة التحسينات و تلافي السلبيات مع دفعة الإنتاج الجديدة

٤-لا يمكن تلافي الخطأ في الوجبة الواحدة

ميزات و عيوب الطريقة المستمرة :-

١-التفاعل فيها سريع و مفاعلها صغير الحجم مصنوع من مواد مقاومة للصدأ و هي طريقة حديثة و عصرية

٢-يوجد تجانس كبير في التركيز و درجة الحرارة

٣-اقل تكلفة فهو سهل الاستبدال

٤-الكميات الإنتاجية قليلة لذلك فهو اكثر أمان

٥-يتم التحكم بنواتجه و سرعته و حرارته أوتوماتيكيا

٦-اكثر فعالية

طريقة الوجبات :-

يتكون جهاز السلفنة في هذه الطريقة من :-

١-وعاء سلفنة بشكل اسطواني مصنوع من الحديد الزهر بأحجام مختلفة سعتها من (٣٠-٢٥٠٠)جالون

٢-مازج

٣-غلاف خارجي لامتصاص الحرارة الزائدة او تزويد الجهاز بالحرارة عند الضرورة من خلال استخدام jacket

ان الأجزاء المضافة لجهاز السلفنة مهمة و ضرورية وخاصة ان معظم تفاعلات السلفنة تحصل بشكل حيز سائلي لزج و يتطلب المزج و تصريف الحرارة و يتكون المازج من عامود مرتبط ب مروحة في منطقة الوسط و شفرات في المنطقة السفلية تتم عملية المزج في جميع أجزاء الجهاز للحصول على تجانس كبير في المواد العضوية

و بشكل عام فإن التصميم العاك لجهاز السلفنة يتخذ نفس الشكل الا ان هناك بعض الإضافات و التحسينات اللازمة حسب نوعية المواد العضوية المستخدمة ومنها:-

١-في سلفنة البنزين و النفثالين يكون جهاز السلفنة مصنوع من الحديد الزهر و سعته من (١٠٠-٨٠٠)جالون ودرجة الحرارة فوق ٢٠٠س

٢-في سلفنة المواد المستخدمة للتنظيف يكون جهاز السلفنة مزود بخطوط زجاجية مع الفولاذ المصقول و تكون سعته ٢٥٠٠ جالون و مزود بغلاف تبريد او أنابيب تبريد

٣-في سلفنة بعض المواد الكحولية يكون الجهاز مزود بخطوط رصاصية و بطلاء و بحيز يعمل على ضغط ٢وحدة ضغط جوي و درجة حرارة ٣٠-١٠٠س و غلاف تبريد

Motor reducer drive

Manhole

Thermometer well

Propeller

Jacket

Impeller

Outlet

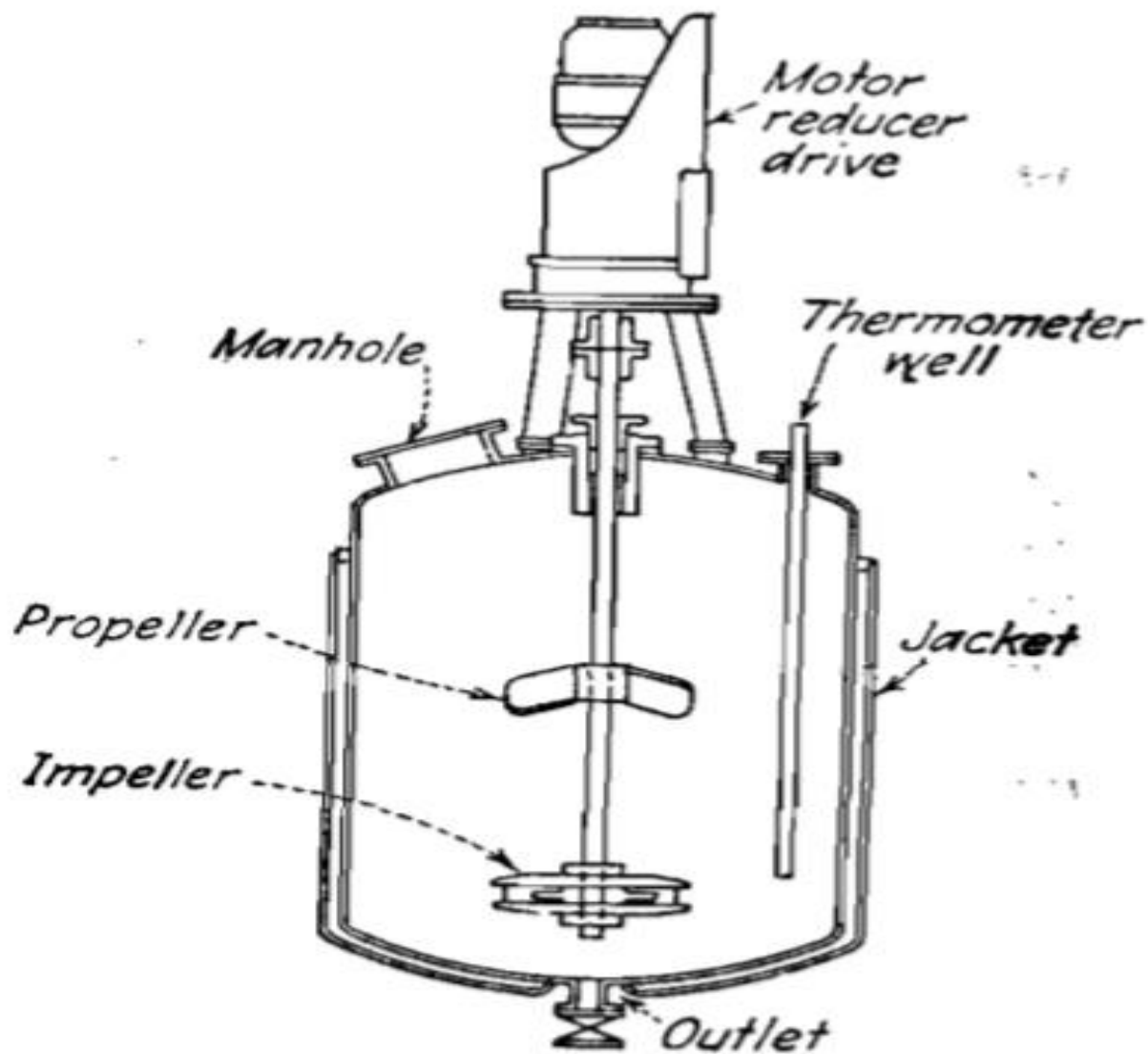



FIG. 7-3. Batch sulfonation kettle.

جهاز السلفنة الطاحن:-

هو عبارة عن مطحنة دوارة يكون جدارها الداخلي مبطن بمواد صلبة من الأحجار الصلبة و مزود بكرات حجرية صلبة من اجل طحن المواد و مزجها كما انه مزود بغلاف تبريد لامتصاص الحرارة عند الضرورة او تزويدها و تتم تغذية الجهاز من الخزان الجانبي كما توجد فوهات مراقبة جانبية و يتم تزويد المواد المراد سلفنتها (عادة تكون مواد صلبة عضوية) و تكون سهلة الطحن و المزج

و غالبا ما يتم الحصول على عمليات سلفوكلورة لان الجدار الداخلي لهذا الجاز مبلط بطريقة تقاوم

HCl , SO, Cl

الناتجة من تفاعلات السلفنة والمسببة للاهتراء

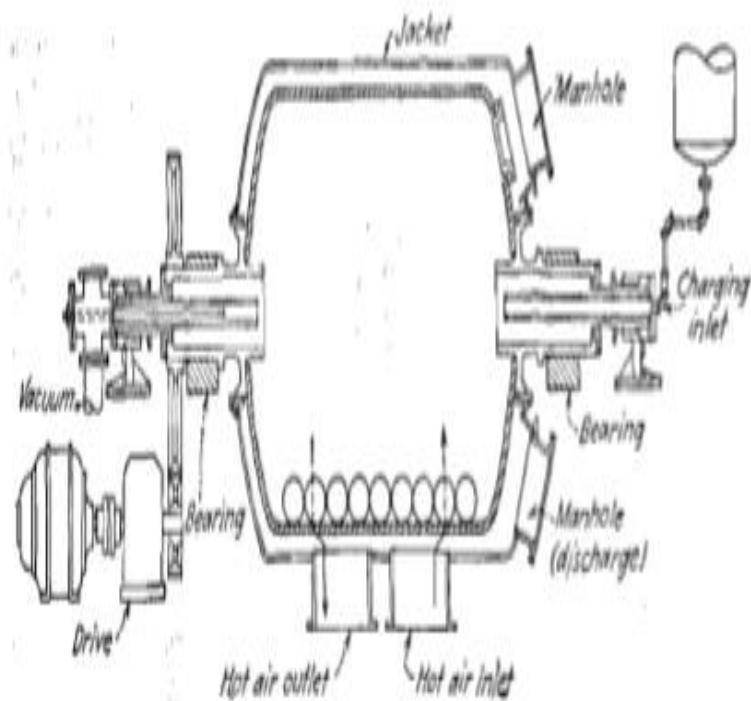
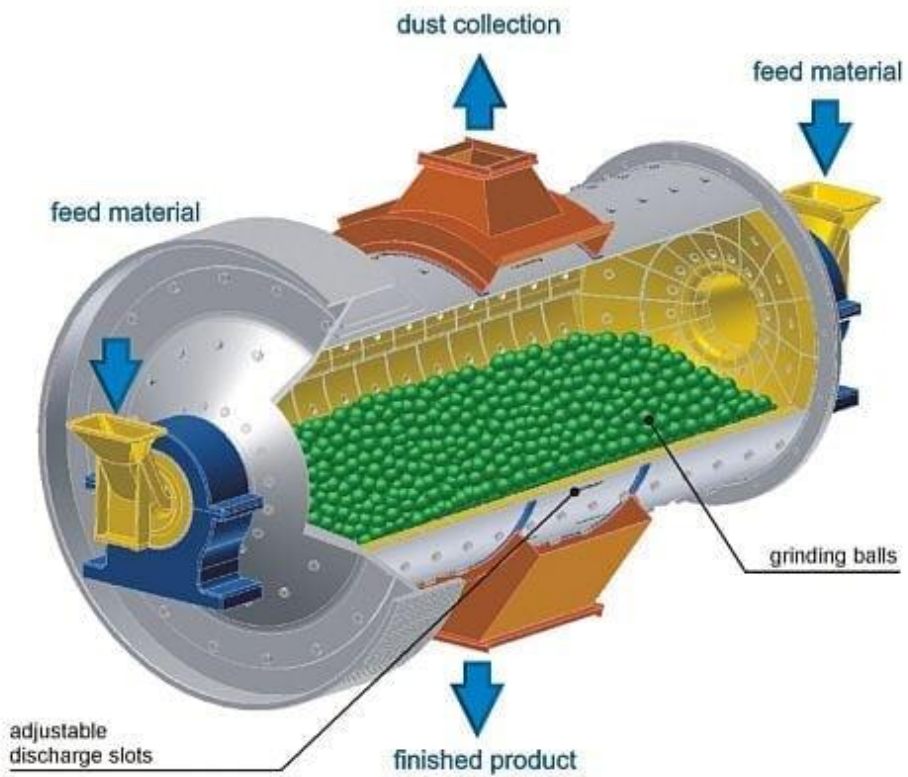



FIG. 7-4. Ball-mill sulfonator.

تسخين و تبريد جهاز السلفنة :-

التسخين:

١-و يتم ذلك في تفاعلات السلفنة التي تحتاج الى تسخين مثل :-سلفنة النفثالين و يتم تزويد الحرارة عن طريق أنابيب تحوي بخار ماء او ماء ساخن مضغوط حتى ضغط جوي للحصول على درجة حرارة١٧٥س و لا يستعمل في هذه الحالة غلاف تسخين لانه لا يتحمل الضغط العالي

٢-يتم التسخين أيضا بواسطة مواد كيماوية غير الماء للحصول على الحرارة و يتم ذلك بتزويد المواد عن طريق بويلرات ثم إرسالها الى أنابيب التسخين

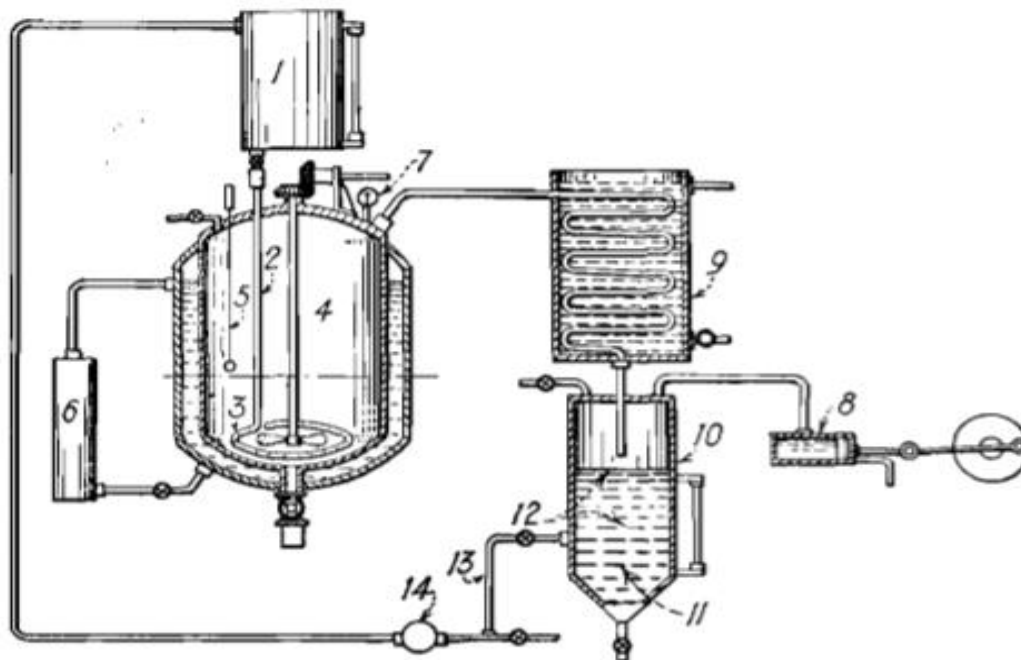
التبريد: تتم عملية التبريد في عملية السلفنة تحتاج الى درجة حرارة منخفضة و تتم عادة عند مجال حراري (٥-٣٠)س مثل سلفنة الأحماض الأمينية و تتم عملية التبريد بالماء او بالمحاليل الملحية و ذلك بتزويد سائل التبريد الى غلاف التبريد و غالبًا ما يتم تجنب ادخال أنابيب التبريد لداخل الجهاز

1 Benzene supply
2 Benzene feed line
3 Perforated distributor for benzene
4 Sulfonator
5 Thermometer
6 Oil-heating mechanism
7 Pressure gauge
8 Vacuum pump
9 Cooling coil
10 Condensed-liquor tank
11, 12 Water and benzene layers, respectively
13 Recovered-benzene return line
14 Circulating pump

FIG. 7-5. Batch equipment for sulfonating benzene by partial-pressure distillation.

١ خزان تزويد البنزين / ٢ مفاعل السلفنة / ٣ خط تزويد البنزين ٤/ مازج / ٥ غلاف تبريد / ٦ مبادل حراري /٧ مكثف / ٨ مضخة تفريغ / ٩ جهاز فصل البنزين عن الماء / ١٠ مضخة

تتم عملية سلفنة البنزين بواسطة معالجة البنزين مع حمض الكبريتيك الأحادي و ذلك حسب الخطوات التالية:-

١-يتم تزويد حمض الكبريتيك الى جهاز السلفنة شريطة ان تكون كمية الحمض زائدة لاستخدامه كعامل سلفنة و كحيز إذابة و يكون تركيزه

مرتفع اكبر من٣٠ حيث يتم تشغيل المازج بسرعة و تتم عملية التبريد

من خلال استخدام غلاف تبريد

٢-في الخطوة التالية يتم تزويد البنزين من خلال خط التزويد من خزان التغذية و بنفس الوقت يتم رفع درجة حرارة المفاعل الى ٦٠س و تستمر هذه العملية ساعة من الزمن

٣-يتم رفع درجة حرارة في المفاعل على ان لا تتعدى مجال (٧٥-٨٥)س و خلال ذلك تكون عملية تزويد البنزين الى المفاعل قد اكتملت و تحتاج هذه الخطوة الى اربع ساعات إضافية

٤-يتم إكمال تفاعل السلفنة برفع درجة الحرارة لتصل الى (١٠٥-١٠٨)س و ذلك خلال ساعة زمن إضافية

٥-من خلال الخطوات الأربعة السابقة تتم عملية السلفنة للبنوين و ينتج السلفون

٦-في المفاعل قد لا تكون عملية التفاعل كاملة ١٠٠% و هذا يعني وجود بنزين في نهاية التفاعل يشكل كمية غير متفاعلة و ينتج السلفون الذي يتجمع في اسفل الجهاز

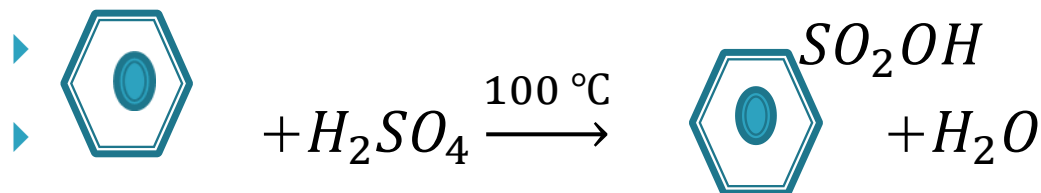
٧-يتم تجميع البنزين غير المتفاعل و الماء الناتج من التفاعل و أرسالها لوحدة التكثيف ثم الى وحدة الفصل حيث يتم الحصول على الطوريين سائلين غير ذائبين الطور العلوي من البنزين و السفلي من الماء باستخدام مضخة تفريغ يمكن إيجاد ضغط فراغي تساعد على تكون الأطوار السائلة

٨-يتم فصل الماء من اسفل الوحدة ويتم تدوير البنزين بإستخدام مضخة تدوير و يتم إعادتها الى خزان البنزين

٩-تتم سلفنة اكبر كمية من البنزين و تستمر عملية التداور و ازالة الماء من اجل المحافظة على تركيز حمض الكبريتيك عالي فوق قيمة ٧٨٤ و عادة ما تكون عملية التدوير لمدة ٤ ساعات زمنية

١٠-بعد الحصول على السلفون من اسفل وعاء السلفنة يتم معالجته مع الصودا الكاوية من اجل فصل السلفون الناتج عن حمض الكبريتيك المتبقي ومن اجل عملية التخزين
حيث يتم تخزين السلفون على شكل ملح صوديومي

و تتم عملية سلفنة البنزين بمعالجة البنزين مع حمض الكبريتيك الأحادي حسب التفاعل التالي :-

$$+H_2SO_4 \xrightarrow{100\ ^\circ C} C_6H_5SO_2OH + H_2O$$

و تتم عملية السلفنة حسب الخطوات التالية :-

١-يتم تزويد حمض الكبريتيك من خزان رقم (١) بواسطة مضخة رقم (٢) من خلال منظم ضغط و جهاز قياس التدفق ومن ثم لمفاعل السلفنة حيث يعمل المنظم على إعادة الحمض الزائد بواسطة إعادة التدوير

٢-يتم تزويد سائل البنزين من خزان تزويد رقم (٦) او (١٢) بواسطة مضخة رقم (١٣) لتدخل الى جهاز لتسخين يعمل على تحويل البنزين الى بخار مُحمص و تدخل ابخره البنزين على شكل مستمر جزء منها لمفاعل السلفنة و الجزء الثاني لبرج السلفنة

٣-في مفاعل السلفنة يتم التفاعل الكيماوي المُبين سابقًا حيث ان حمض الكبريتيك المزود للمفاعل لا يتفاعل و يخرج مع ناتج التفاعل ليدخل من اعلى البرج الخاص للسلفنة

٤-في برج السلفنة توجد صواني حيث تهبط المواد القادمة من المفاعل الى البرج و تمر المواد بالصواني و بنفس الوقت تخرج ابخره البنزين من اسفل البرج بشكل معاكس للسوائل الهابطة و تتم بوجود الصواني عند اكتمال تفاعل ابخره البنزين مع حمض الكبريتيك حيث يتم سلفنة اكبر قدر ممكن من البنزين و تخرج نواتج السلفنة من اسفل برج رقم (٥)

٥-تكون الأبخرة الصاعدة من اعلى برج السلفنة عبارة عن ابخره البنزين الخفيفة غير المتفاعلة مع ابخره الماء الناتجة من التفاعل حتى يتم الاستفادة من البنزين غير المتفاعل يتم تكثيف الأبخرة ثم وضعها في الماء و إعادة تدوير البنزين مرة أخرى

٦-لتفصيل العملية أعلاه تخرج ابخره الماء للطور السائل قبل ابخره البنزين الاكثر تطاير و ذلك لتسهيل عملية الفصل (درجة غليان البنزين اقل من درجة غليان الماء) و بعد ذلك تدخل المواد لفصل البنزين عن الماء ومن اجل تنقية البنزين بشكل افضل يدخل البنزين القادم من جهاز الفصل الى مجفف يعمل على ازالة بقايا قطرات الماء عن البنزين ويرسل البنزين الى خزان رقم (١٢) لاعادة تدويره

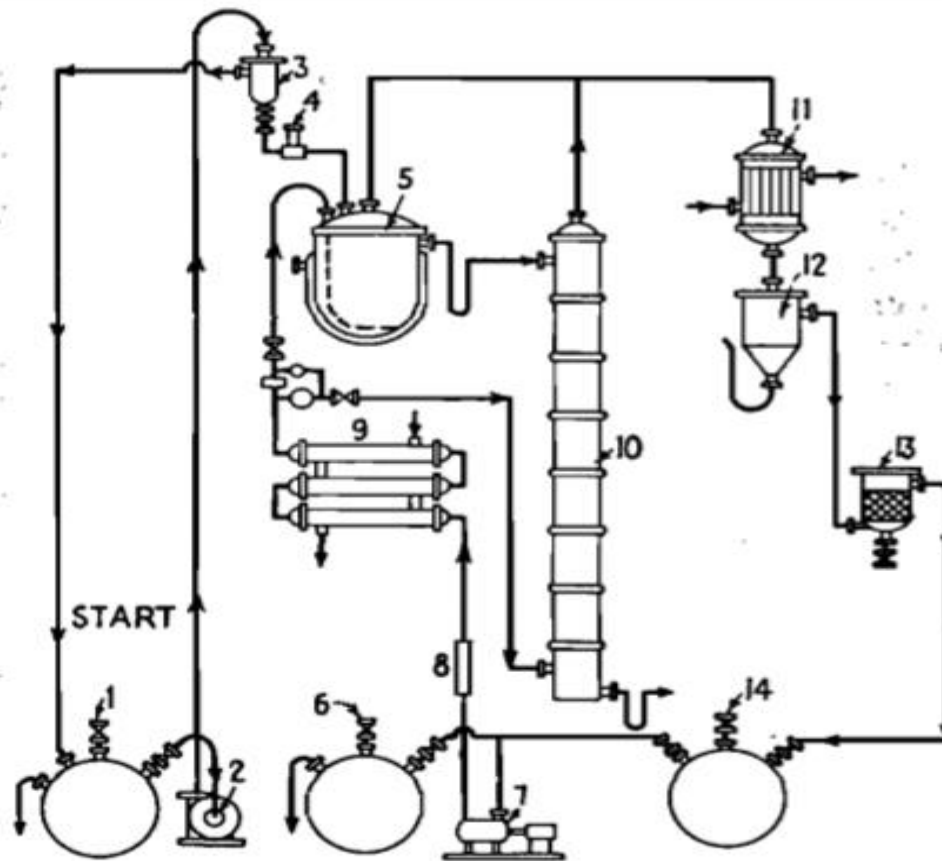



FIG. 7-6. Flow diagram: continuous partial-pressure sulfonation of benzene.

١ خزان تزويد حمض الكبريتيك / ٢ مضخة / ٣ منظم ضغط وجهاز تدفق / ٤ جهاز سلفنة / ٥ الناتج /
٦ خزان تزويد البنزين / ٧مسخن تحويل البنزين الي بخار / ٨برج السلفنة / ٩ مكثف / ١٠ جهاز فصل /
١١ مجفف / ١٢ خزان تزويد البنزين / ١٣مضخة

الوحدة الرابعة : الاكسدة

الوحدة الرابعة : الاكسدة

تعريف عملية الاكسدة : هي عملية اضافة أكسجين الى مادة او ازالة هيدروجين من مادة معينة و تسمى المواد الناتجة (اكاسيد) و تحتاج عملية الاكسدة زمنًا ملحوظًا و تسمى علميات الاكسدة السريعة ب (الاحتراق) و اذا رافق عملية الاكسدة غازات كثيرة تسمى (انفجار).

* **العامل المؤكسد**: هو العامل الغني بالأكسجين ، لكنه يفقده بسهولة و بذلك فهو يؤكسد غيره و لكنه يختزل نفسه

*__التعريف الشامل للأكسدة__ : هو زيادة عدد التأكسد بغض النظر عن وجود الأكسجين فيه او عدم وجوده و اذا حدث نقصان في عدد التأكسد فإن العملية تكون اختزال

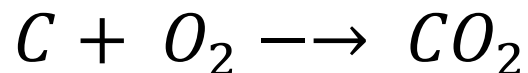
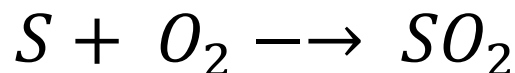
انواع الأكسدة:

انواع الأكسدة :

١-الأكسدة العضوية : هي أكسدة المركبات العضوية

٢-الأكسدة الغير عضوية : هي أكسدة المركبات الغير عضوية و تكون عن طريق تفاعلها مع الأكسجين مثل الاحتراق ، الانفجار

$$S + O_2 -\!\!\rightarrow SO_2$$

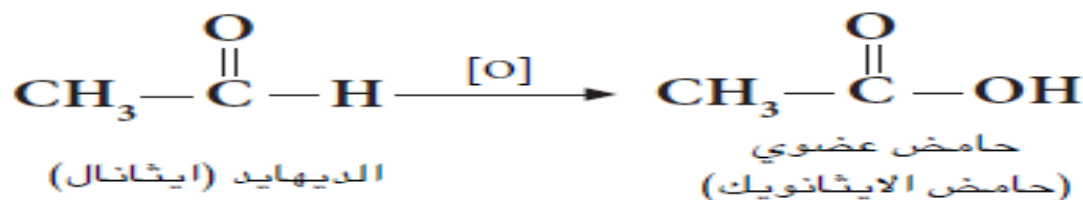
$$C + O_2 -\!\!\rightarrow CO_2$$

انواع الاكسدة العضوية

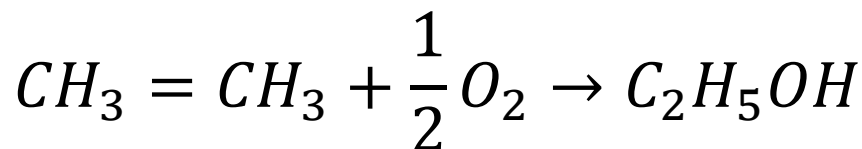
يوجد ١٠ انواع لأكسدة المركبات العضوية :

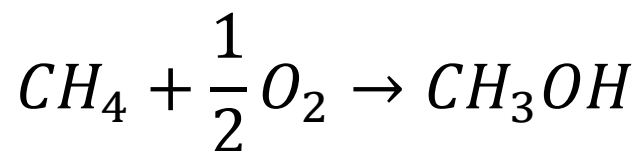
١- ادخال ذرة أكسجين الى المركب :- و يسمى هذا التفاعل (إضافة)

**مثل أكسدة الديهايد الى حمض كربوكسيلي

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

الديهايد (ايثانال) — حامض عضوي (حامض الايثانويك)

**مثل تحضير الكحول من الالكينات

$$CH_3 = CH_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_2H_5OH$$

**تحضير الكحول من الالكان

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3OH$$

٢-نوع ذرتي هيدروجين من المركب

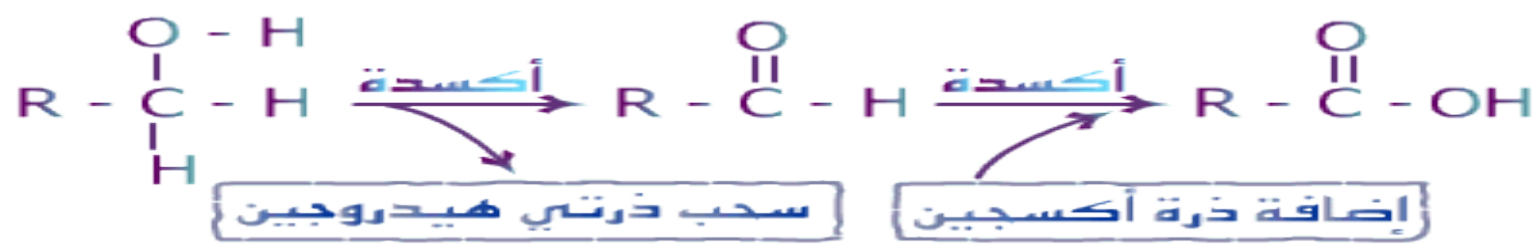
وفي هذه الحالة تقوم ذرة الأكسجين بانتزاع ذرتي هيدروجين لتكوين ماء

أمثلة :

- أكسدة الكحول الأولي لتكوين الديهايد

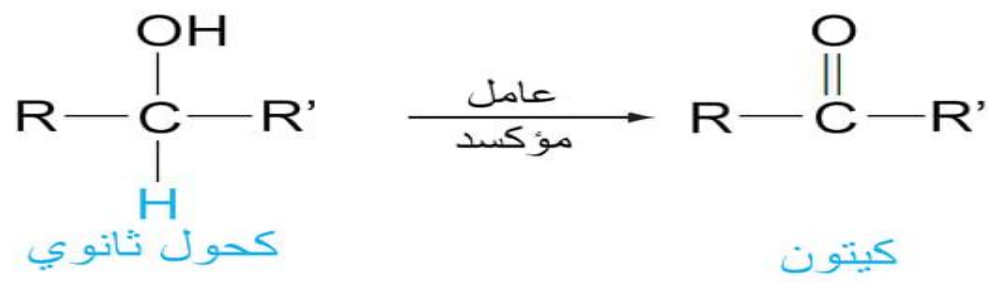
$$R-CH_2-OH \xrightarrow{\text{أكسدة}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{\text{أكسدة}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

سحب ذرتي هيدروجين

إضافة ذرة أكسجين

- أكسدة الكحول الثانوي لتكوين الكيتون

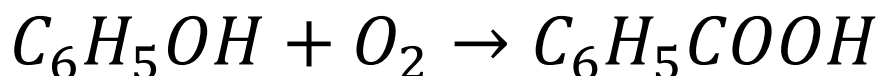
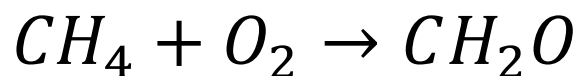
$$R-\underset{H}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}-R' \xrightarrow[\text{مؤكسد}]{\text{عامل}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$$

كحول ثانوي

كيتون

٣- إخراج ذرتي هيدروجين و ادخال ذرة أكسجين

وفي هذه الحالة يكون العامل المساعد اقوى من الحالتين السابقتين و تكون كمية الأكسجين كبيرة بحيث تقوم ذرتي الأكسجين بتفاعل الاكسدة حيث تقوم احدهما بانتزاع ذرتي الهيدروجين لتكوين الماء أما الثانية فتدخل في المركب العضوي

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O$$

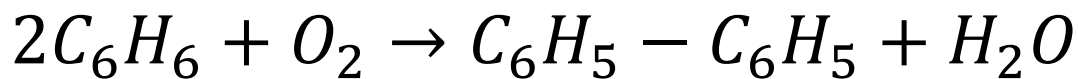
$$C_6H_5OH + O_2 \rightarrow C_6H_5COOH$$

- ملاحظات :-

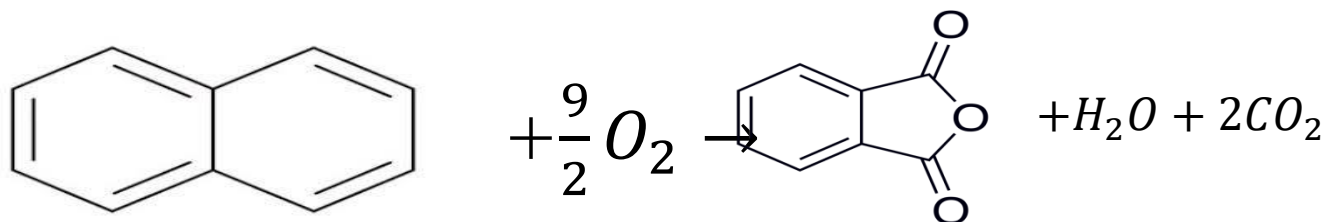
تأكسد الكحول الأولي بوجود عامل مؤكسد ضعيف يُعطي الديهايد

تأكسد الكحول الأولي بوجود عامل مؤكسد قوي يُعطي حمض كربوكسيلي

٤-اخراج ذرتي هيدروجين من المركب العضوي مع تجميع المركب :

نقوم بإخراج ذرتي هيدروجين من جزيئين مختلفين لتتحد مع الأكسجين و تكون الماء و يصبح الجزئيين غير مستقرين و لذلك يرتبط المركبان لتحقيق الاستقرار

$$2C_6H_6 + O_2 \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + H_2O$$

٥- ازالة الهيدروجين و اضافة الأكسجين و يرافقه تحطم روابط الكربون في الحالات السابقة كانت الروابط التي ستتحطم في الاكسدة هي الروابط الموجودة بين الكربون و الهيدروجين أما في هذه الحالة فإن الرابطة التي ستتحطم بالاضافة الى تحطم الرابطة الموجودة بين الهيدروجين و الكربون هي الرابطة الموجودة بين ذرتي الكربون

$$+\frac{9}{2}O_2 \rightarrow \quad +H_2O + 2CO_2$$

و يلاحظ الاختلاف هنا في ظهور غاز ثاني اكسيد الكربون بالاضافة الى الماء و ذلك لتحطم روابط

$$H-C$$

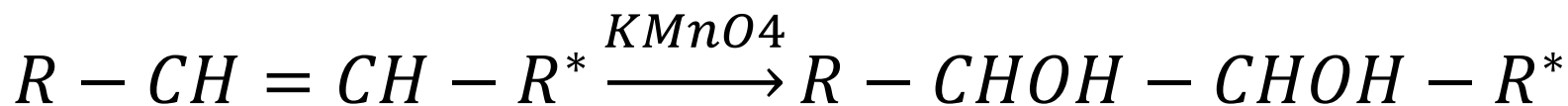
$$C-C$$

٦-الاكسدة غير المُباشرة :

في هذا النوع من الاكسدة تتم اولًا تفاعلات أولية ثم تتبعها تفاعلات الاكسدة

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{2Cl_2} \rightarrow C_6H_5CCl_3 \xrightarrow{2H2O} C_6H_5COOH$$

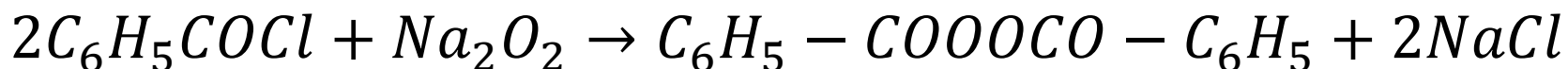
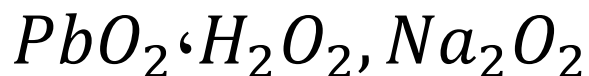
٧-أكسدة الاوليفينات

$$R - CH = CH - R^* \xrightarrow{KMnO4} R - CHOH - CHOH - R^*$$

في هذه الحالة ، فإن الاوليفينات هي عبارة عن مركبات غير مشبعة تحتوي على الأقل على رابطة ثنائية و في حال الاكسدة تتحطم روابط Π ويحل محلها OH

أما في حال استعمال عامل مؤكسد قوي و يكزن اقوى من برمنغنات البوتاسيوم مثل دايكرومات الصوديوم فإن كلا الرابطتان تتحطمان Π- δ

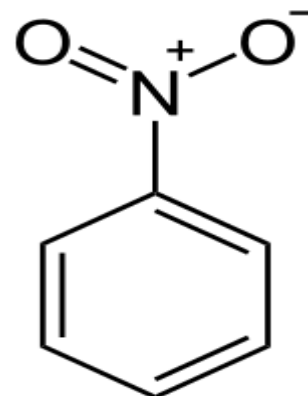
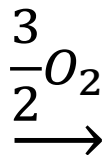
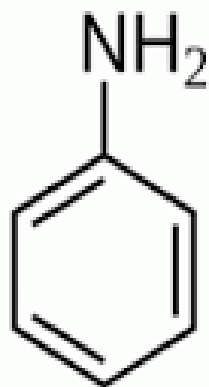
٨-فوق الاكسدة :هذه الاكسدة تتم بإضافة عدد من ذرات الأكسجين الى المركب العضوي و تتم هذه الاكسدة بإستخدام عامل مؤكسد قوي و يكون عدد ذرات الأكسجين في المركب زائدًا عن حاجته و يكون عدد التأكسد للأكسجين مثلًا (-١) في

$$PbO_2، H_2O_2, Na_2O_2$$

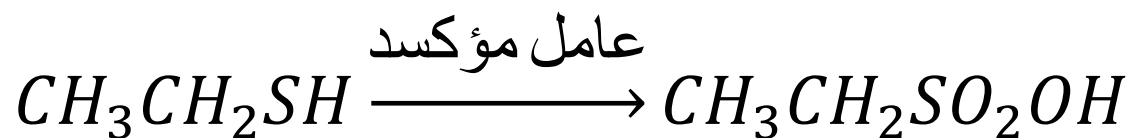
$$2C_6H_5COCl + Na_2O_2 \rightarrow C_6H_5 - COOOCO - C_6H_5 + 2NaCl$$

في هذا التفاعل تتم نزع ذرة كلور من كل جزيء و تستبدل بذرة أكسجين ثم ترتبط ب ذرتي الأكسجين جديدتين معًا مكونة مركب جديد

٩-أكسدة المركبات الأمينية

يمكن في هذه الحالة اكسده الامينات تحت ظروف معينة للحصول على أمينو فينول و نتروبنزين

$$\xrightarrow{\frac{3}{2}O_2}$$

١٠-اكسدة مركبات الكبريت

تعني اكسده المركبات العضوية المحتوية على كبريت

$$CH_3CH_2SH \xrightarrow{\text{عامل مؤكسد}} CH_3CH_2SO_2OH$$

العوامل المؤكسد الرئيسية

١-مركبات البيرمنغنات

بيرمنغنات البوتاسيوم ، الصوديوم، البوتاسيوم (تعتبر من العوامل المؤكسدة القوية)

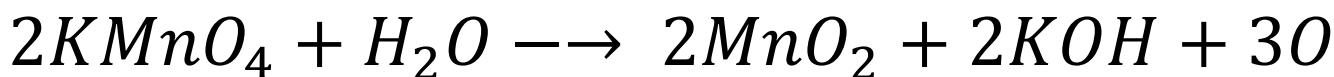
و لكن اقوى هذه العوامل بيرمنغنات البوتاسيوم الموجودة على شكل بلوري و تقسم هذه العوامل الى ٣ أقسام :

١-القاعدي

٢- الحمضي

٣- المتعادل

المحلول القاعدي : ينتج هذا المحلول عند إذابة العامل المؤكسد في الماء ليعطي محلولًا قاعديًا و يطلق الأكسجين بشكل فعال كعامل الاكسدة

$$2KMnO_4 + H_2O \dashrightarrow 2MnO_2 + 2KOH + 3O$$

و كما يظهر من المعادلة فإن

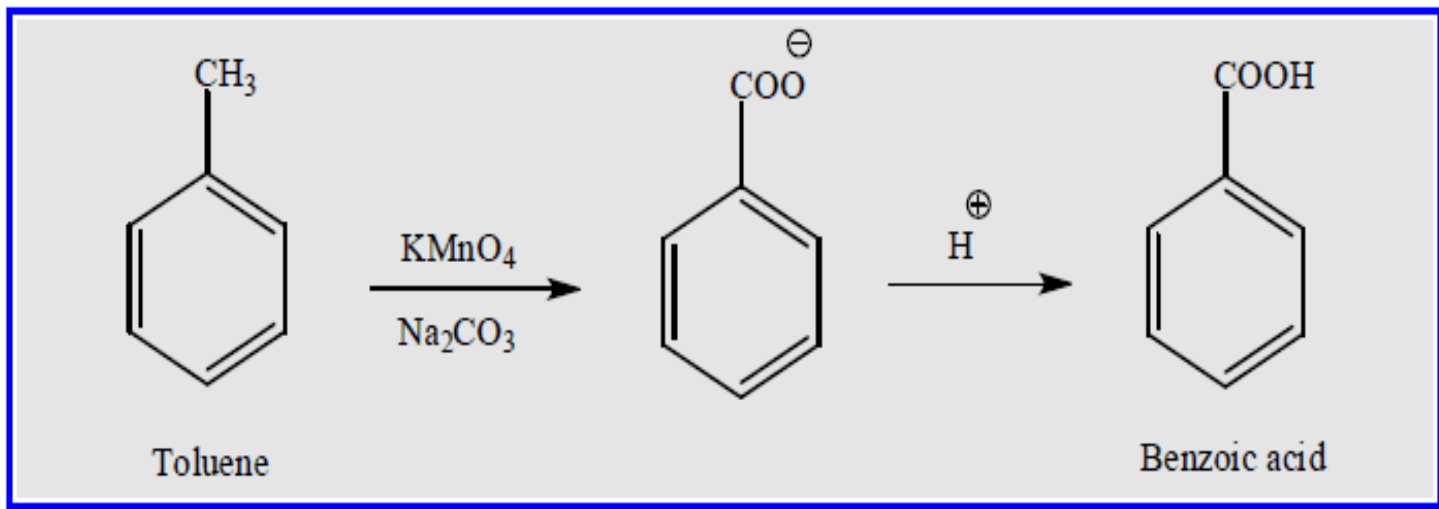
3O هي عامل مؤكسد

KOH يعطي صفة قاعدية

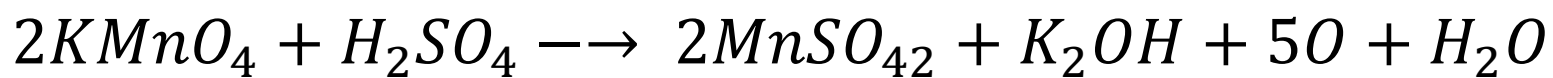
ومن الامثلة على أكسدة المواد العضوية بهذا العامل المساعد :

اكسده التلوين

جامعة البلقاء التطبيقية
AL-BALQA APPLIED UNIVERSITY

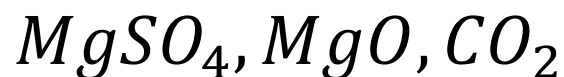
CH3
KMnO4
Na2CO3
COO
H
COOH
Toluene
Benzoic acid

المحلول الحمضي :

ان اضافة CH_3COOH , H_2SO_4 يزيد من درجة الاكسدة وخاصة على بعض المركبات و في حال اضافة حمض مع العامل المؤكسد يحدث التفاعل التالي :

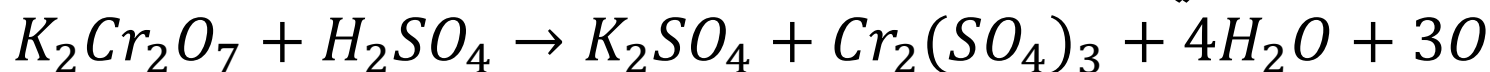
$$2KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_{42} + K_2OH + 5O + H_2O$$

عامل مؤكسد قوي $5O$

المحلول المتعادل

في بعض المحاليل و التفاعلات فان ارتفاع قاعدية المحلول تسبب في اعطاء ناتج اقل فإن المحاليل القاعدية يتم معادلتها بإضافة

$MgSO_4, MgO, CO_2$

٢-الدايكرومات :

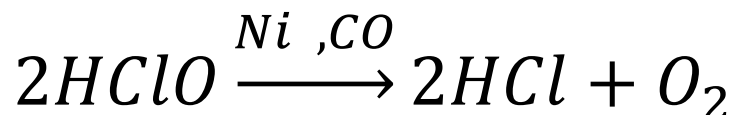
عامل مؤكسد يعمل لوحده و يكون فعالًا اذا أضيف اليه حمض او احد املاح الصوديوم او البوتاسيوم و يكون محلولا قوي التأكسد حيث يتحلل حسب التفاعل التالي

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

*محلول حمض الكروميك CrO_3 و ينتج من مزج ثالث اكسيد الكروم مع حمض

الكروم مع حمض الاستيك حيث يكون محلولا قوي التأكسد حيث يتحلل الأوكسيد مطلقا أكسجين بشكل ذري

٣-حمض الهيبوكلوروز و أملاحه HCLO

ان هذا الحمض غير مستقر و يتحلل مُطلقا الأكسجين و يكون تحلله اسرع بوجود عامل مساعد مثل النيكل و الكوبلت

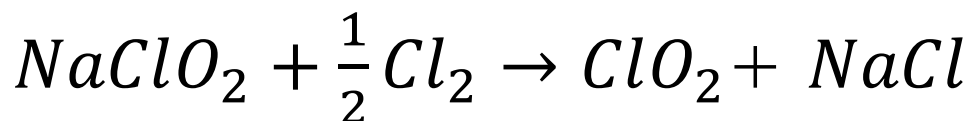
$$2HClO \xrightarrow{Ni\ \ ,CO} 2HCl + O_2$$

املاح هذا الحمض عادة هي املاح (الصوديوم ، كالسيوم ، ليثيوم) و توجد على شكل مواد صلبة و يكون تحلله اسرع بوجود عامل مساعد و في حال وجود الرطوبة تكون مستقرة في جفافها و تسمى هذه المساحيق ب (المساحيق حاصرة ل اللون)و تستعمل هذه المساحيق في عمليات التبيض .

٤- كلوريت الصوديوم و ثاني اكسيد الكلور

$NaClO_2$كلوريت الصوديوم

ClO_2ثاني اكسيد الكلور

كلوريت الصوديوم عبارة عن ملح جاف يستخدم في عمليات التبييض عندما يتفاعل مع الكلور و يطلق غاز ثاني اكسيد الكلور حسب التفاعل التالي

$$NaClO_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow ClO_2 + NaCl$$

ان غاز ثاني اكسيد الكلور يعتبر فعال و غير مستقر و يصعب الحفاظ عليه و يتحلل حسب المعادلة

$$2ClO_2 \rightarrow Cl_2 + 2CO_2$$

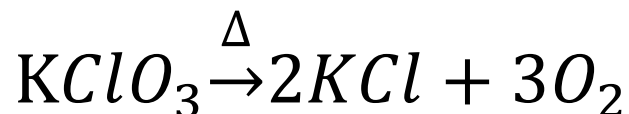
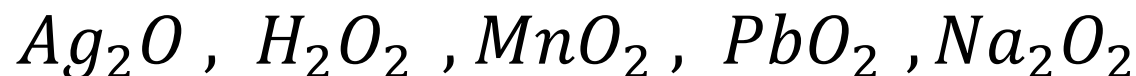
٥-الكلورات

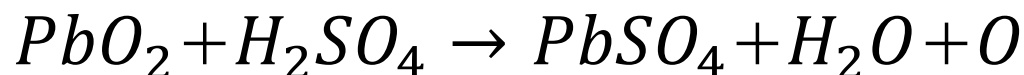
ان حمض الكلوريك $HClO_3$ عامل مؤكسد قوي يمكن الحصول عليه بشكل محلول بتركيز ٤٠% عند درجة حرارة ٤٠٠س و يجب المحافظة عليه خوفًا من أخطاره

تعتبر املاح الكلورات $KClO_3$, $NaClO_3$ عناصر مؤكسدة قوية و تستعمل بشكل جاف و مطحون و تستعمل في صناعة المتفجرات و أعواد الثقاب و تتحلل بوجود الحرارة

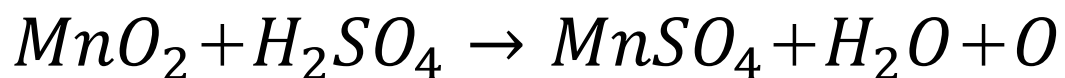
$$KClO_3 \xrightarrow{\Delta} 2KCl + 3O_2$$

٦-فوق الأكاسيد

$Ag_2O\ ,\ H_2O_2\ ,MnO_2\ ,\ PbO_2\ ,Na_2O_2$

يستعمل كعامل مؤكسد بوجود حمض الكبريتيك او حمض الاستيك PbO_2
حيث يعطي الأكسجين بشكل ذري و يستعمل على شكل مسحوق

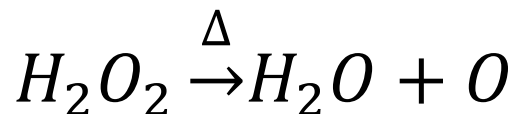
$$PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O + O$$

فوق اكسيد المغنيز MnO_2

عامل مؤكسد قوي يعمل بوجود حمض الكبريتيك و يولد ذرة الأكسجين

$$MnO_2+H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4+H_2O+O$$

يستعمل في أكسدة الالكان الى الديهايد

فوق اكسيد الماء H_2O_2

عامل مؤكسد قوي ،تؤثر الشوائب على لمحلول و في درجة ثباته فالمحلول الذي تركيزه (٨٥-٩٠)% خالي من الشوائب يعتبر ثابت و مستقر و كلما زادت نقاوته كلما كان افضل و سريع التأثر بالحرارة و يتحلل كيميائيًا

$$H_2O_2 \xrightarrow{\Delta} H_2O + O$$

يتأثر محلوله بالمزج ، يستعمل في صناعة الأنسجة و الورق و البلاستيك و المطاط و الصناعات الحربية و يستخدم ك عامل تبييض

فوق اكسيد الصوديوم Na_2O_2

عامل مؤكسد قوي يستعمل فقط للمواد العضوية بسبب صعوبة السيطرة عليه يستعمل في صناعة الخشب

فوق اكسيد الفضة Ag_2O

يعتبر الفضة عامل مؤكسد لقدرته على حمل ذرة الأكسجين و تقديمها لتفاعل الاكسدة و يعتبر عامل مؤكسد جيد في الطور البخاري

-٧

ثالث اكسيد النتروجين N_2O_3 حمض النتريك HNO_3

ان حمض النتريك عامل مؤكسد الا انه يوجد له بعض السلبيات و هي عمله ك (عامل نترتة) بجانب انه (عامل أكسدة) و نتيجة لهذا السبب تنتج النترات ، مركبات النترو بالاضافة الى مركبات الأكسجين المطلوبة و هذا الأمر غير مرغوب

يعمل حمض النتريك كعامل أكسدة شرط ان يكون مركز

٨- املاح النحاس

يعمل النحاس ك عامل مؤكسد و عامل مختزل في تفاعلات مختلفة و حين يكون عامل مؤكسد يعمل على جلب و حمل ذرة الأكسجين للتفاعل هو في حال استعماله كعامل مؤكسد فإنه في احد محاليه يختزل النحاس فيعمل عامل مؤكسد و هذا يظهر في وجوده في محاليل السكر تعتبر اكاسيد النحاسيات عوامل مؤكسدة غير قوية ، تستعمل في أكسدة المواد العضوية سهلة الاكسدة

٩-المصاهير القلوية :

$NaOH , KNO_3 , KClO_3$

حيث تعمل هذه المصاهير على أكسدة بعض المواد التي لا تتأكسد الا بهذه الطريقة ،، ان مصهور هيدروكسيد الصوديوم في حال وجوده لوحده لا يعمل ك (عامل مؤكسد) بل عامل تكثيف و سحب الماء أما في حال وجوده مع مصاهير أخرى فانه يعمل ك (عامل مؤكسد)

١٠-حمض الكبريتيك المدخن

هو عامل مؤكسد قوي بوجود املاح الزئبق مع حمض الكبريتيك و يستعمل في أكسدة بعض المركبات العضوية

من الامثلة على املاح الزئبق HgCl

١١-الاوزون

$$O_3$$

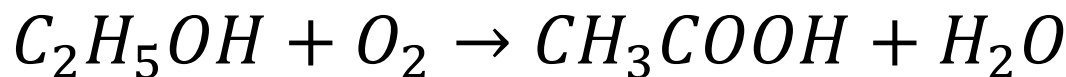
يستعمل في أكسدة الأحماض الأمينية و أكسدة الامينات الثلاثية الى أكاسيدها و يستعمل في صناعة الأنسجة و صناعة الورق و تنقيه المياه و تعتبر التفاعلات الأوزون تفاعلات بطيئة في درجات حرارة عالية و حين ترتفع درجة الحرارة الى ٢٦٠س تصبح الاكسدة سريعة يعمل على أكسدة الاوليفينات كما يعمل على الاكسدة في الطور البخاري

الاكسدة في الطور السائل

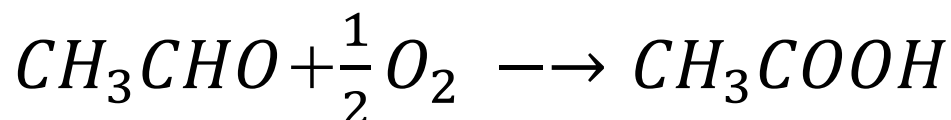
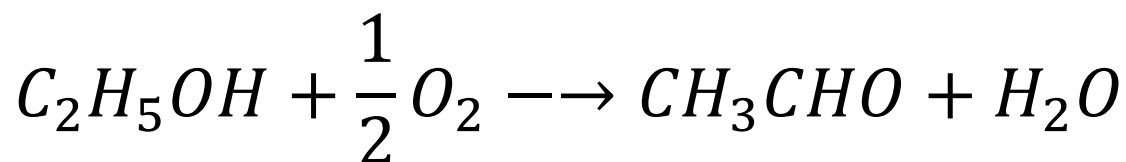
يعتبر الأكسجين في الهواء الخارجي اقرب و ارخص مصدر للحصول على عامل مؤكسد وهو بحاجة الى بعض الطرق للحصول عليه من الهواء الخارجي كما انه يؤكسد معظم المواد العضوية عند درجات حرارة طبيعية كما ان سرعة تفاعله بطيئة و هذه صفة غير محبذه فيه و لهذا السبب فهو بحاجة الى عامل مساعد لتنشيط و اعطاء سرعة التفاعل المطلوبة ، او برفع درجة حرارة التفاعل او بهما معًا. وفي حال الاكسدة في حيز السائل باستخدام الأكسجين فإن العامل المنشط للأكسجين يزيد تفاعل المحلول بإذابته او مزجه على شكل دقائق رغوية صغيرة داخل المحلول و يرذذ الأكسجين من اسفل الوعاء على شكل فقاعات هوائية تتخلل في المحلول من الاسفل للأعلى و لابد من رفع درجة الحرارة للحصول على تفاعل سريع ثم ازالة الحرارة الناتجة من تفاعل الاكسدة التي تسبب ارتفاعات غير مرغوبة بالحرارة .

اكسدة الاستالديهايد الى حمض الخليك

يعتبر الحصول على حمض الخليك من الاستالديهايد مثال على الاكسدة في الحيز السائل و بوجود الأكسجين كعامل مساعد كما يمكن الحصول على حمض الخليك من أكسدة الايثانول المباشرة بالأكسجين كما يلي

$$C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$

لكن حمض الخليك المركز يتم الحصول عليه من أكسدة الاستالديهايد حيث يتم الحصول على الاستالديهايد من أكسدة الايثانول

$$C_2H_5OH + \frac{1}{2}O_2 \dashrightarrow CH_3CHO + H_2O$$

$$CH_3CHO + \frac{1}{2}O_2 \dashrightarrow CH_3COOH$$

ان عملية الحصول على حمض الاستيك (الخليك) من أكسدة الاستالديهايد تتم الاكسدة بوجود عامل منشط و تحت ضغط جوي واحد او اكثر و درجة الحرارة تقارب ١٠٠س او اقل ومن الملاحظ ان الحصول على حمض الاستيك بشكل مباشر يتم من خلال أكسدة الايثانول و لكن هذه الطريقة غير مرغوبة لان الحمض الناتج يكون مخفف و له مواصفات غير مرغوبة لذا يتم الحصول عليه من الاستيالديهد لانه يكون مركز

جهاز أكسدة الطور السائل

يكون شكل جهاز الاكسدة على شكل اسطواني جداره الخارجي مصنوع من فولاذ و بداخله ملف تسخين و تبريد مصنوع من المنيوم وفيه مدخل تغذية و فوهة انتاج و موزع هواء يتم تزويد هذا الجهاز ب ٤٥٠كغ من مادة الاستالديهايد بتركيز (٩٩-٩٩,٨)% يتم تبريد هذه المادة مُسبقًا لدرجة حرارة صفر مئوية ثم يضاف له (١٨-٢٢) كغ استات المغنيز و التي تنتج من تفاعل المغنيز مع حمض الاستيك تدخل على شكل بودرة يتم تزويد الهواء من الاسفل من موزع و بنفس الوقت يدخل بخار الماء داخل أنابيب التسخين من اجل رفع درجة الحرارة لدرجة حرارة التفاعل

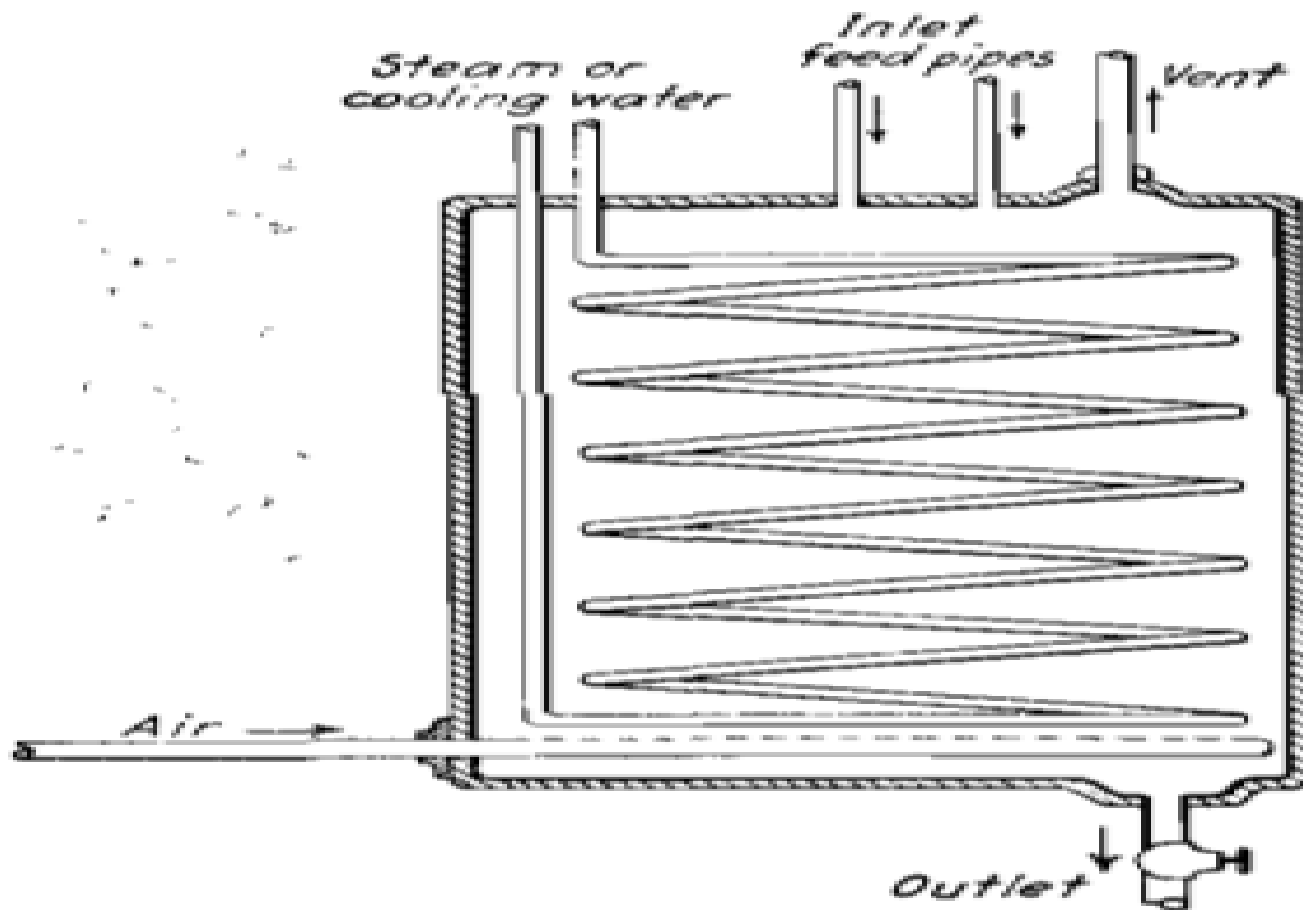



FIG. 9-1. Apparatus for batch liquid-phase oxidation of acetaldehyde to acetic acid.

وعند حدوث تفاعل الاكسدة بين الالديهايد و الأكسجين عند درجة الحرارة المطلوبة و الضغط المطلوب تنطلق حرارة التفاعل و بذلك نبدأ بالتبريد بالماء البارد لإزالة الحرارة الزائدة و يمكن الاستفادة من هذه الحرارة الزائدة بتزويدها الى وحدة ضخ البخار و الذي يستعمل في بداية التفاعل .ان درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل ٦س كما ان التفاعل يتم الحصول على حمض الاستيك من الاسفل بتركيز ٩٦%حيث يرسل الى وحدات التنقية ثم يزود من وحدة أكسدة أخرى .

تكون الطاقة الإنتاجية للوحدة تقارب ٦٠طن حمض الاستيك بتركيز ٩٩% في الشهر لكل (٨٠-١٠٠)طن الديهايد مزود للوحدة خلال الشهر لقد وجد انه في درجة حرارة منخفضة مثل ١٥ س فما دون تحصل تفاعلات أكسدة تنتج عنها مواد غير مطلوبة و لهذا السبب فإن درجة الحرارة تحتاج الى توجيه و تركيز تام ، كما يتم تزويد الوحدة بعوامل مساعدة مثل املاح الحديد و النحاس و الكوبالت لتسريع التفاعل

BRINE
ACETALDEHYDE STILL
STEAM
NITROGEN
COOLED WATED
SCRUBBER
WATER
HEAT EXCHANGER
ACETIC ACID STILL
ACETALDEHYDE FROM ACETYLENE HYDRATION
WASTE
HEAT EXCHANGER
OXIDIZING KETTLE
CATALYST
STEAM
WEAK CH_3CHO
REFINED CH_3CHO
AIR AT 70 LBS./SQ. IN.
CRUDE ACETIC ACID
REFINED ACETIC ACID
BRINE
BRINE

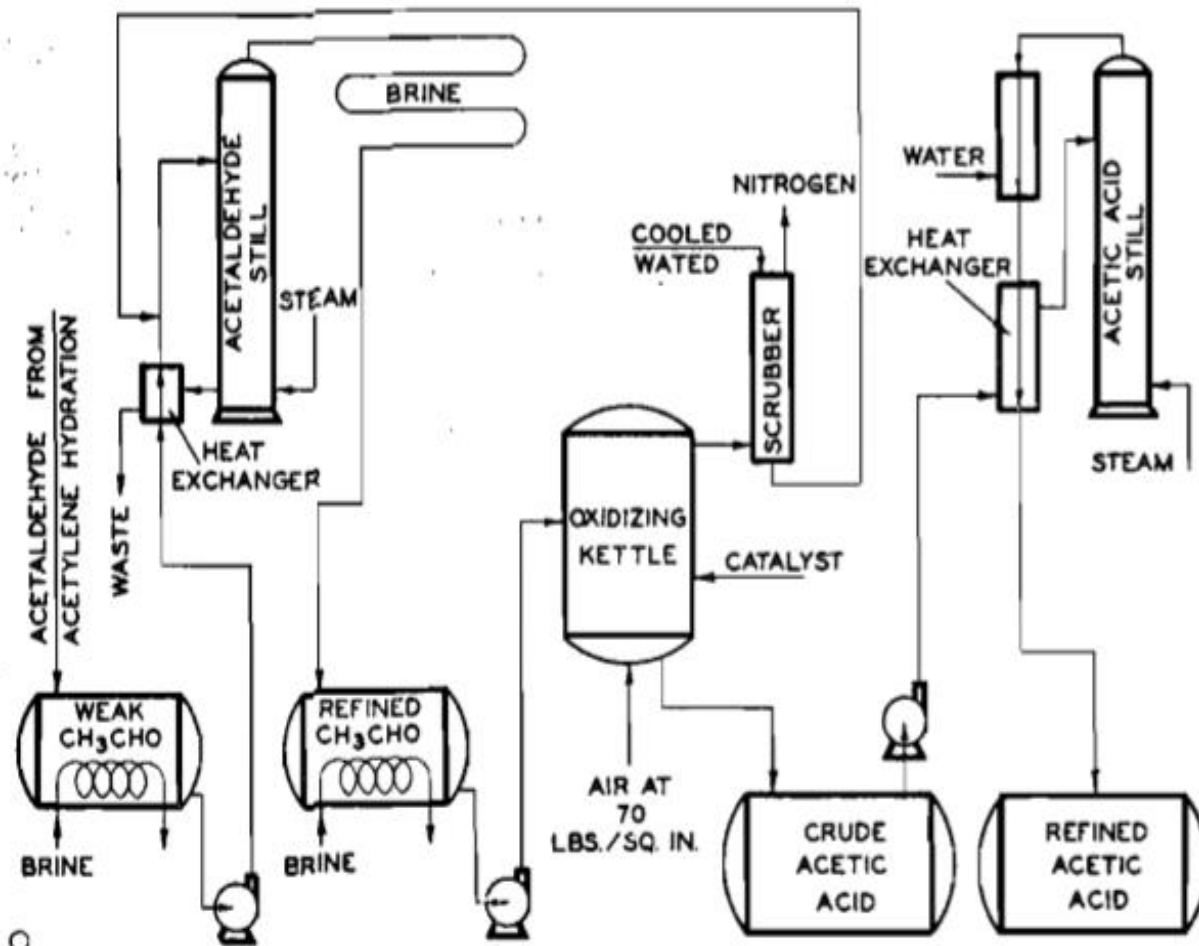



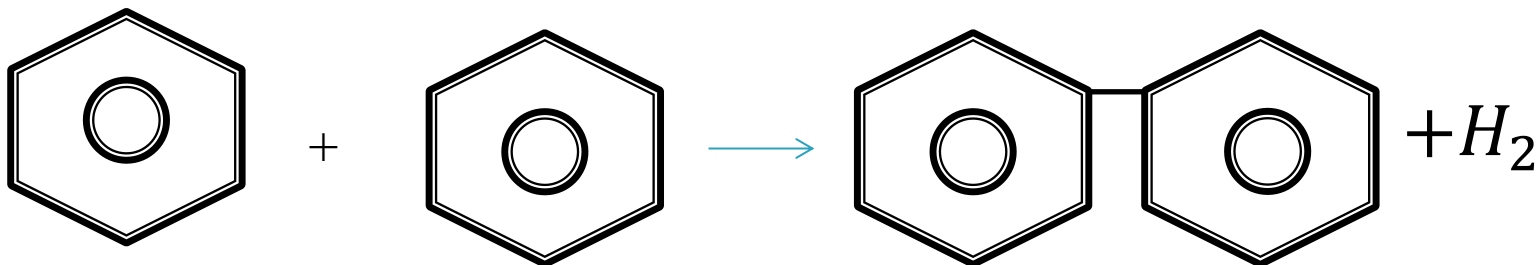
FIG. 9-2. Flow sheet for oxidation of acetaldehyde to acetic acid.

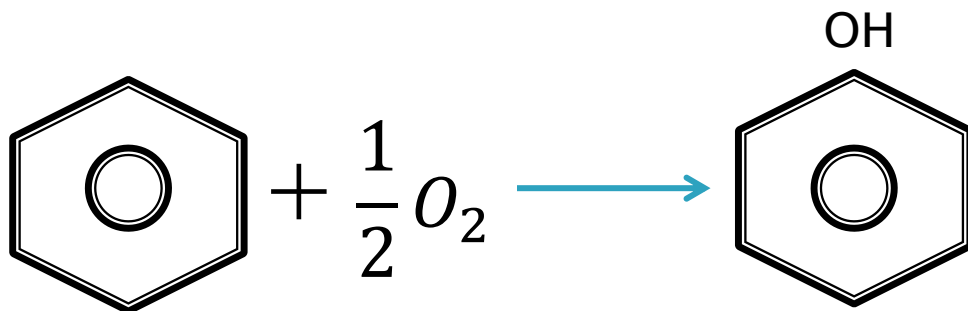
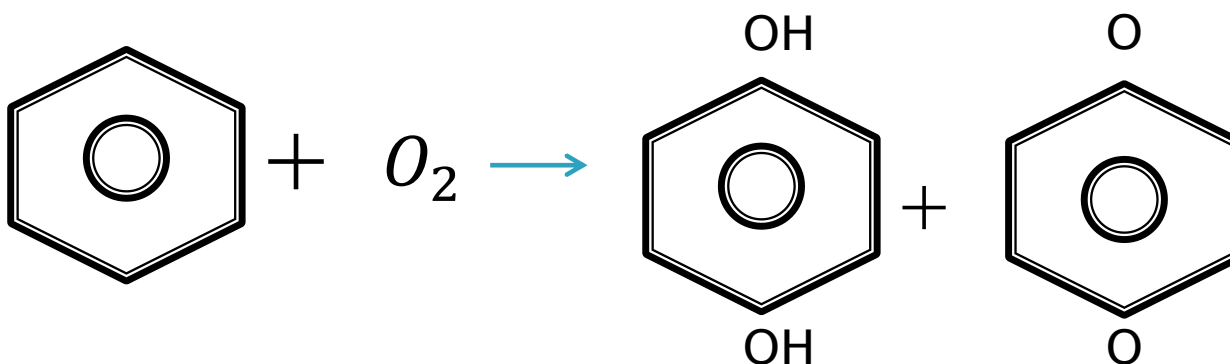
انتاج حمض الاستيك صناعيا من الاستالديهايد

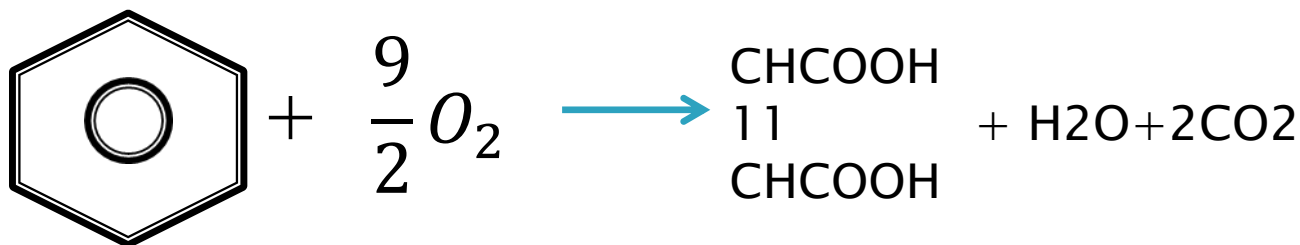
يدخل خام الاستالديهايد من خلال مبادل حراري رقم (٢) الى وحدة التقطير و تنقية الاستالديهايد ثم الى خزانات تستقبل الاستالديهايد التقي ثم الى غرفة الاكسدة حيث يتم التفاعل و ينتج خام حمض الاستيك و بعض الأبخرة تسترجع الى وحدة الديهايد من خلال وحدة رقم (٦) يتم تجميع الحمض الناتج في خزان رقم (٧) و يضخ منه عبر مبادل حراري الى وحدة التقطير حيث يخرج الحمض على شكل ابخره الى وحدة التكثيف رقم (١١) من خلال مبادل رقم (٨) الى خزانات رقم (١٠) حيث تحصل على حمض الاستيك النقي

الاكسدة في الطور الغازي

يُظهر البنزين خاصية الثبات و مقاومة التفكك مع الحرارة و الاكسدة ومع ذلك فإنه يتم تفكك في درجات حرارة عالية حيث يقوم كل جزيء بنزين بفقدان ذرة الهيدروجين ثم ترتبط هذه الجزيئات مكونة مركب جديد

$+H_2$

يمكن أكسدة البنزين للحصول على الفينول في حيز غازي و لكن كمية إنتاجه قليلة و درجة تحوله قليلة و ذلك لان الفينول الناتج لا يظهر درجة ثبات و استقرار مع الاكسدة اي سرعان ما يتحول و يتحلل و يتفكك ولهذا فإن إنتاجه بطريقة الاكسدة غير اقتصادية

$$C_6H_6 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_6H_5OH$$

مركب الفينول غير مستقر و سرعان ما يتحلل بالأكسدة إما في حال الاستقرار في عملية الاكسدة للحصول على الاكسدة الكاملة فإن البنزين في هذه الحالة يقوم بإنتاج مركب الكونيول و الكلويتون و تتم كما يلي

أما اذا استمرت أكسدة البنزين فان هذا يؤدي الى تحطيم روابط الكربون داخل حلقة البنزين مكونا حمض الماليك

$$\text{C}_6\text{H}_6 + \frac{9}{2}O_2 \longrightarrow \begin{matrix} \text{CHCOOH} \\ 11 \\ \text{CHCOOH} \end{matrix} + \text{H2O+2CO2}$$

نستخلص النتيجة النهائية وهي أكسدة البنزين التامة تؤدي الى انتاج كونيول و حمض الماليك و لا يظهر مركب الفينول عند درجة حرارة عالية ٥٧٢ س و ١ ضغط جوي و انه في حال تحطم روابط الكربون الداخلية في حلقة البنزين فان تفاعل الاكسدة يصبح قوي و سريع و ضمن هذا الظروف ينتج حمض الماليك و الماء و غاز ثاني اكسيد الكربون

و كما يظهر من المعادلة الموزونة للتفاعل فان تكوين واحد مول من حمض الماليك يحتاج لمول من البنزين و ٢/٩ مول من الأكسجين لذا فإن أكسدة البنزين تحتاج كمية كبيرة من الهواء و الحسابات النظرية تظهر الحاجة الى ١.٦ قدم مكعب من الهواء الجاف في درجة حرارة عادية لكل باوند من البنزين لتتم أكسدته الى حمض الماليك و عمليًا تستخدم كمية اكبر من الهواء و تكون كمية حمض الماليك الناتج (٦٠-٧٥) باوند لمل ١٠٠ باوند من البنزين و هذه الكمية تعتمد على درجة تحول التفاعل من بنزين لحمض و هذا يعني ان فعالية التحول (٤٠-٥٠)%

ان تفاعل الاكسدة طارد للحرارة كما ان كمية الحرارة الناتجة من التفاعل تعادل (١٠٥٠٠سعر حراري /باوند)، كما ان كمية الحرارة الناتجة من احتراق البنزين بشكل كامل (١٨٠٠٠سعر حراري/باوند)

في الواقع ان ٤٠% من البنزين او اكثر يدخل تفاعل الاكسدة الكاملة و ليس كل البنزين و لهذا السبب فإن كمية الحرارة المنطلقة تعادل (١٢٥٠٠سعر حراري /باوند) و هذه العوائق يمكن معالجتها بوضع عوامل مساعدة في عملية الاكسدة مثل خامس اكسيد الفاديوم حيث يعتبر عامل مساعد جيد يتم تزويده الى حيز التفاعل على هيئة أطباق و حوامل من الالمنيوم او القطع الترابية
و يعمل هذا العامل على أكسدة البنزين على درجة حرارة ٣٠٠م ل ٥٠٠م

ان البنزين في الظروف العادية عبارة عن سائل قابل للتطاير فالمقصود من أكسدته في حيز بخاري هو تحويله لبخار بنزين ثم أكسدته

أمثلة على الاكسدة في الطور السائل

١-اكسدة الاستالديهايد الى حمض الاستيك(الخليك)

٢-اكسدة الايثانول

أمثلة على الاكسدة في الطور البخاري

١-اكسدة البنزين

٢-اكسدة الميثانول الى فورمالديهايد

الاجهزة المستخدمة في عملية الاكسدة

تقسم الاجهزة المستخدمة في عملية الاكسدة الى نوعين :

١-اجهزة الاكسدة في الطور السائل

٢-اجهزة الاكسدة في الطور البخاري (الغازي)

- الاجهزة المستخدمة في الطور السائل :

-١-جهاز أكسدة الاستالديهايد الى حمض الاستيك وتم شرحه سابقًا

٢-جهاز أكسدة الهيدروكربونات و الأحماض الأمينية

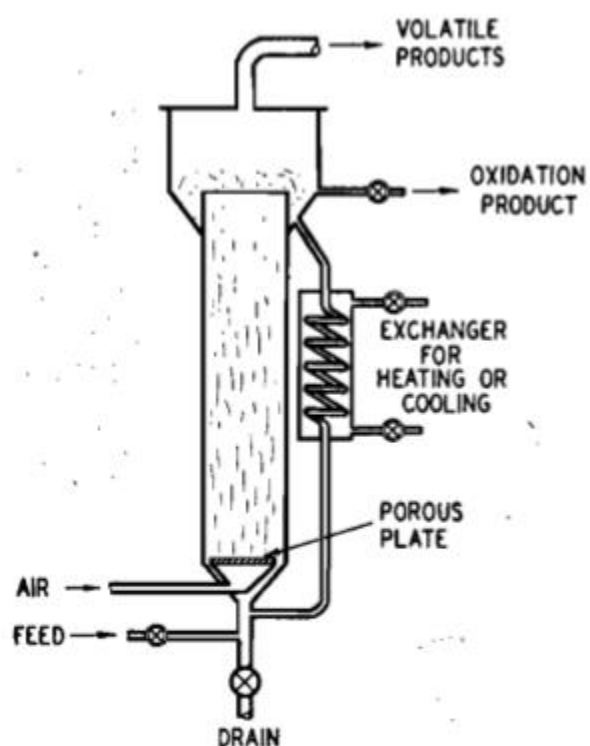



FIG. 9-3. Arrangement of apparatus for liquid-phase oxidation of hydrocarbons to fatty acids.

٢-جهاز أكسدة الهيدروكربونات و الأحماض الأمينية

في هذا الجهاز يتم تزويد الهيدروكربون من الاسفل على شكل سائل مضغوط ويتم تزويد الهواء من خلال انبوب في الاسفل يخرج منه الهواء على شكل فقاعات متصاعدة من خلال سائل الهيدروكربون و ذلك من صفيحة مثقبه في الاسفل يقوم الهواء المضغوط اثناء صعوده بمزج الهيدروكربون حيث يتم التفاعل عند درجة حرارة معينة و يتم السيطرة عليها من خلال وجود مبادل حراري حيث يقوم المبادل الحراري بإعطاء و اخذ كمية من الحرارة لوضع حيز التفاعل عند درجة الحرارة المطلوبة

في بداية التفاعل يقوم المبادل بتزويد الحرارة حتى وصول التفاعل الى درجة الحرارة المطلوبة و ثم امتصاص الحرارة الناتجة من عملية الاكسدة و تكون هذه العملية عملية مستمرة

في بعض الحالات تحتاج بعض المواد العضوية الى عملية مزج اكبر ك=من مزج الهواء لذلك يتم تزويد الوحدة بمازج

يتم استعمال املاح بعض المعادن مثل الفاديوم و المغنيز كعوامل مساعدة عند درجة حرارة (١٠٠-١٦٠)س

تستعمل الأحماض الأمينية الناتجة في صناعة الصابون و المنظفات الكيميائية

الاجهزة المستخدمة في الطور الغازي

في هذه الاجهزة و بسبب ظهور مشاكل انتقال الحرارة في الوسط البخاري يتم تصميم الاجهزة لتلافي التأكل و مشاكل انتقال الحرارة في الطور الغازي :

من اهم المشاكل الموجودة في أكسدة المواد العضوية في الطور البخاري صعوبة السيطرة على درجات الحرارة لتكون ثابتة و ذلك لان تفاعلات الاكسدة لهذه المواد تطلق كميات من الحرارة تسبب في ارتفاعات كبيرة في درجة الحرارة و تؤدي ل ازدياد الضغط و مخاطر الانفجار في أثناء الاكسدة

لذا فان ازالة الحرارة الزائدة و المتولدة ضرورية للأسباب التالية :

١-الحفاظ على العامل المساعد من التلف

٢-لوقاية أجهزة الاكسدة من الانفجار

٣-للحفاظ على المواد الخام التي لم تتأكسد من التلف

٤-للحفاظ على درجة حرارة التأكسد المناسبة و الفعالة بحيث تمكن من حدوث اكسده كاملة

٥-في حال الارتفاع الكبير في درجة الحرارة فإن ذلك يساعد على خروج كميات من الهيدروكربون من جهاز الاكسدة الى خط الإنتاج و السبب في ذلك ازدياد الضغط مع ارتفاع درجة الحرارة مما يؤدي الى خروج هذه المواد الى خط الإنتاج

و بما ان درجة الحرارة تمثل المشكلة ،فإن أجهزة الاكسدة قد زودت بأنابيب تبريد او أغطية تبريد و ذلك من اجل التبريد و التسخين عند الحاجة الى ذلك

و للحصول على افضل درجة حرارة لعملية الاكسدة نتبع ما يلي:-

١-تتم في البداية عملية التسخين و ذلك من اجل وضع المواد المتفاعلة في الظروف الحرارية المطلوبة

٢-بعد الحصول على التفاعل الكيماوي (الاكسدة) تنطلق كمية من الحرارة لان التفاعل طارد للحرارة مما يؤدي الى ارتفاع الحرارة و لتلافي أخطار ارتفاع درجة الحرارة تبدأ عملية التبريد حتى تصل الى درجة الحرارة المطلوبة

لتحويل النفتالين الى فثاليك انهيدرايد

تتم هذه العملية في جهاز الاكسدة في الطور البخاري بحيث تتم فيه الخطوات التالية :

١-رفع درجة الحرارة اولا الى درجة حرارة الاكسدة

٢-ازالة كمية الحرارة الناتجة من الاكسدة و جعل الجهاز عند درجة الحرارة المطلوبة

٣-في هذا الجهاز يتم استخدام عامل مساعد لزيادة سرعة التفاعل و اعطاء مساحة سطح مناسب للتفاعل

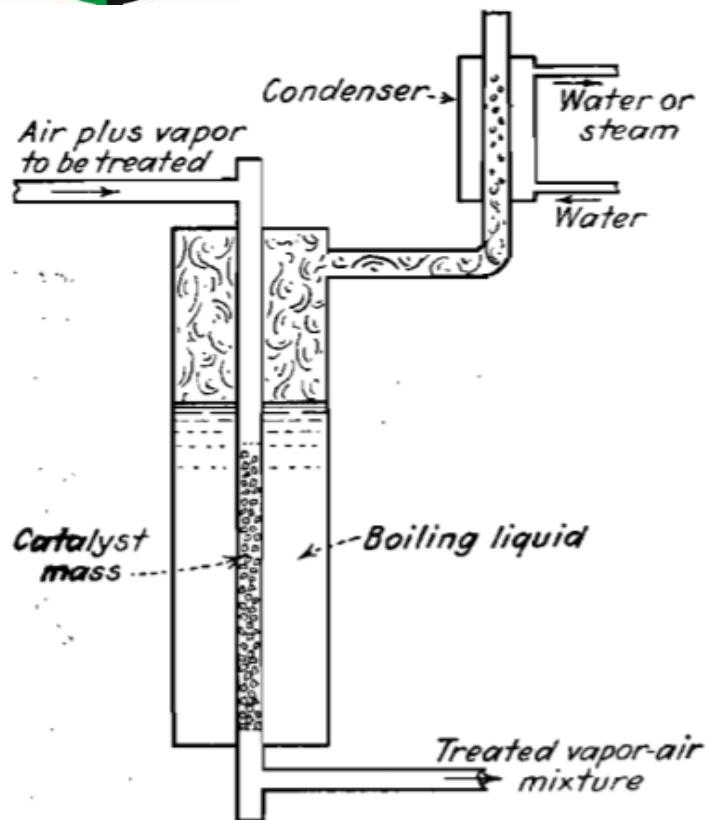



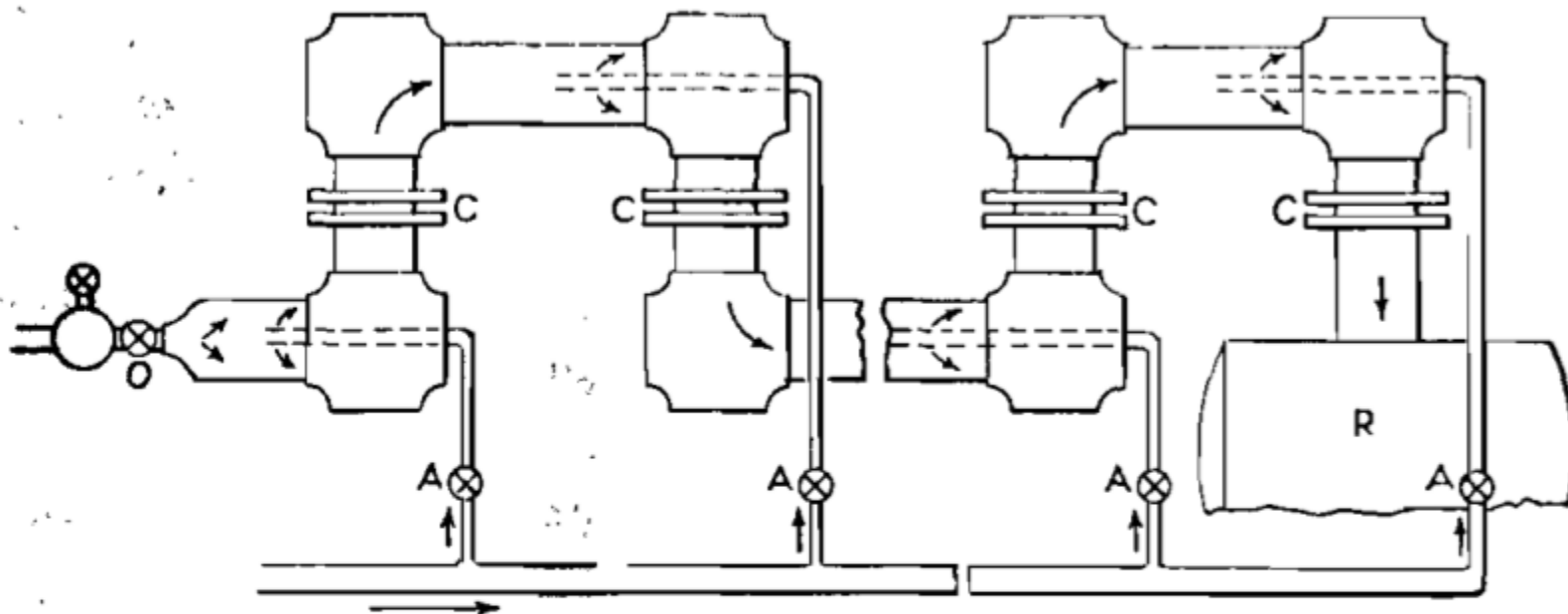
FIG. 9-9. Section of single-tube reactor with boiling-liquid heat removal and temperature control.

طريقة التفاعل :

يتم تزويد الهواء و الهيدروكربون عبر انبوب التغذية حيث تمر جميع الغازات على العامل المساعد الموجود على شكل لفائف تتخلله مسامات مفرعة و تدخل الغازات من بين الفراغات فتتم عملية الاكسدة عند درجة الحرارة المطلوبة و التي يتم المحافظة عليها عن طريق الماء المغلي الموجود في الحيز الخارجي

وبعد الحصول على تفاعل الاكسدة يقوم الماء الخارجي بعمل تيار معاكس لعمله السابق

اي بامتصاص الحرارة الناتجة من التفاعل مما يؤدي لتبخره في الحيز الخارجي و يرتفع البخار للأعلى و يستخدم هذا البخار في تسخين الانبوب من الاعلى او تسخين الهواء و الغازات الداخلة من اعلى حتى تصل الى درجة الحرارة المطلوبة مما يؤدي لحدوث التفاعل أما بالنسبة للبخار فيخرج الى المكثف حيث يتكاثف الماء و يعود لحيزه ، أما بالنسبة للغازات التي تم اكسدتها فأنها تخرج من انبوب في الاسفل للحفظ و التخزين

و في المجالات العملية ومن اجل الحصول على انتاج اكبر فإنه يتم استعمال جهاز أكسدة يحتوي على أنابيب تفاعل مرتبطة مع بعضها البعض بحيث تدخلها الغازات (الهواء، الهيدروكربون) ثم تتأكسد فيها و تخرج لحيز الإنتاج

Air-control valves
Catalyst screens

O Oil-control valve
R Product receiver

FIG. 9-7. Type of apparatus used for oxidation of mineral oils by James process.

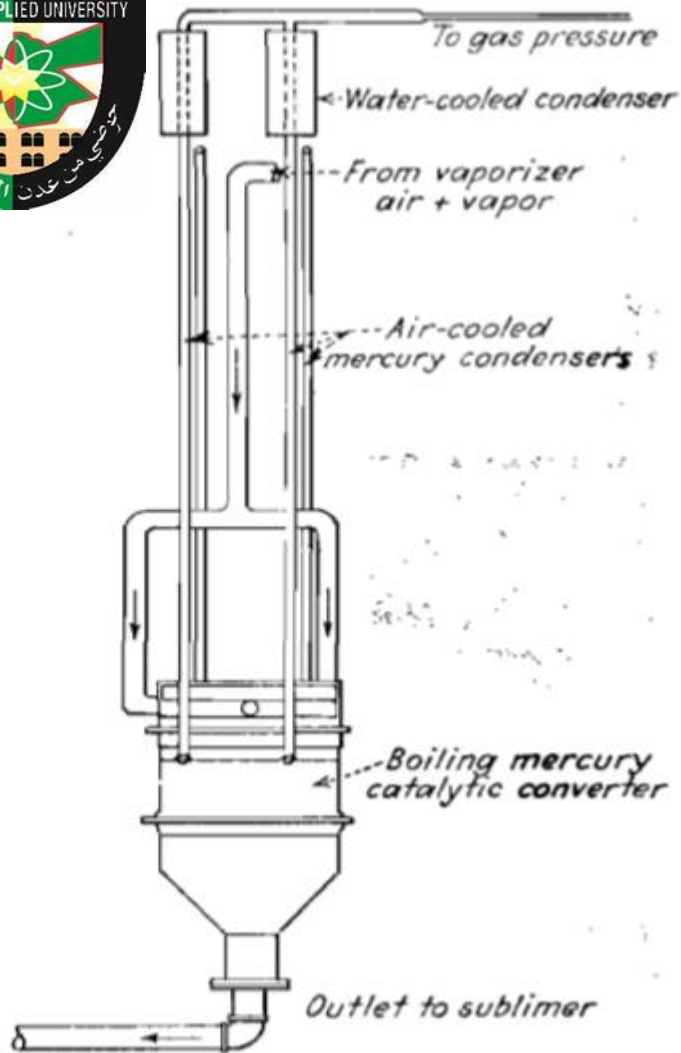



Fig. 9-10. Multiple-tube converter using two-phase mercury system.

و يمثل الشكل المجاور جهاز أخر تتم فيه أكسدة النفثالين الى فثاليك انهايدرايد عند درجة حرارة ٤٠٠م بواسطة الأكسجين من الهواء الخارجي و تخرج الأبخرة الناتجة عن عملية الاكسدة الى جهاز التبريد ثم الى جهاز التكثيف و ذلك لتكثيف الناتج و الحصول عليه بشكل سائل و في جهاز الاكسدة يتم استعمال الزئبق كعامل امتصاص للحرارة الناتجة

يقوم الزئبق بامتصاص كمية الحرارة الناتجة عن التفاعل و ذلك بعد وضع التفاعل في درجة الحرارة المطلوبة مما يسبب غليان و تبخر الزئبق فيصعد من خلال الانابيب حيث يتم امتصاص الحرارة المكتسبة هنالك حيث يتم الحفاظ على درجة حرارة ثابتة لبخار الزئبق باستخدام ضغط غاز النتروجين من الاعلى

سعة هذا الجهاز (١٥٠٠-١٨٠٠)باوند/يوم

كمية الحرارة المنطلقة ٦٠٠سعر حراري /باوند

في الرسم أدناه يوجد شكل متكامل للجهاز السابق

Primary air pump

Air filter

Secondary air pump

Preheater

A

B

C

D

A Vaporizer for naphthalene
B Converter for oxidation reaction
C Cooler
D Condenser for phthalic anhydride

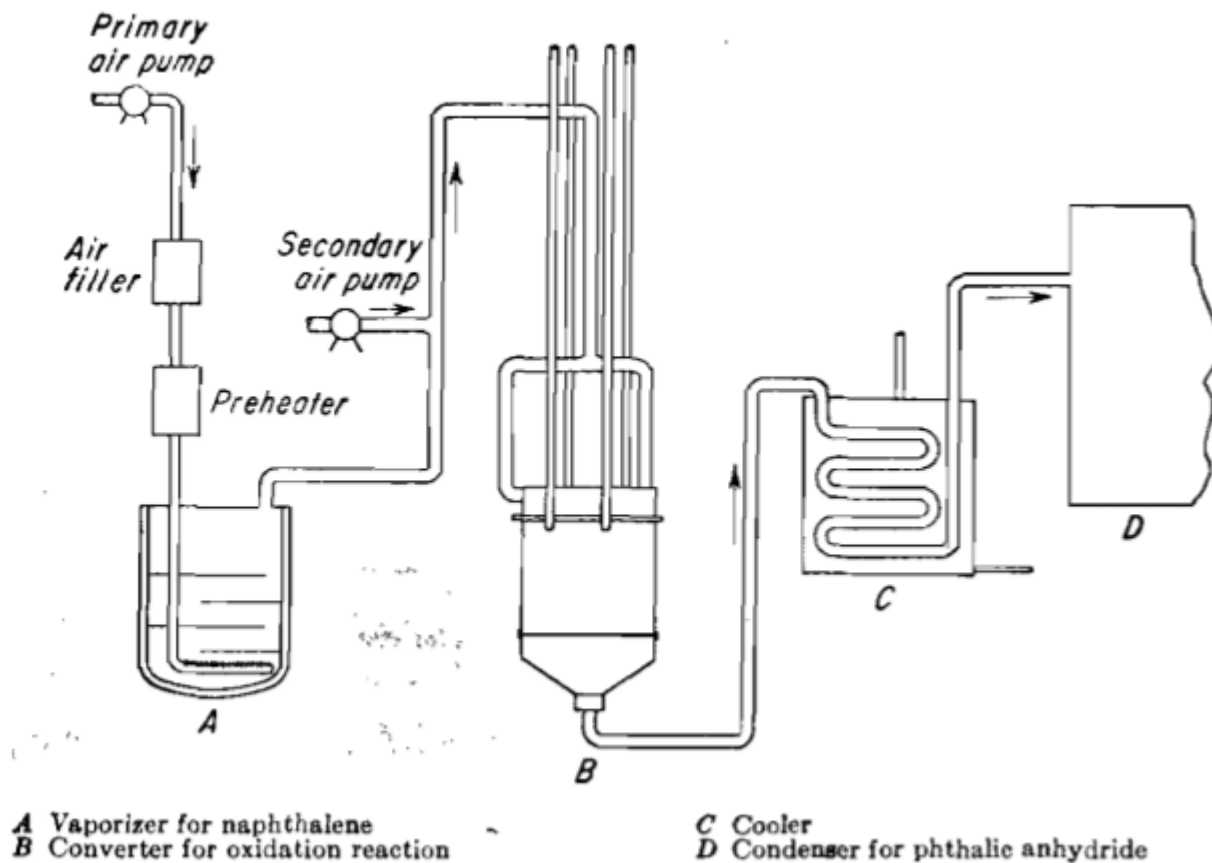



Fig. 9-11. Schematic layout for oxidation of naphthalene to phthalic anhydride.

حيث يتم تزويده بالهواء و بخار النفثالين الخام الذي يدخل اولا في فلتر التنقية ثم بعدها الى جهاز التسخين للحفاظ على المواد الداخلة ضمن حيز بخاري ثم الى جهاز الاكسدة حيث يتم تحويل بخار النفثالين الى الفثاليك انهايدرايد عند درجة حرارة (٤٠٠-٤٥٠)س ثم تخرج الأبخرة الصاعدة بعد الاكسدة الى جهاز التبريد ثم الى جهاز التكثيف و ذلك لتكثيف الناتج و الحصول عليه على شكل سائل و في جهاز الاكسدة يتم استعمال الزئبق كعامل امتصاص للحرارة الناتجة لان بخار الزئبق سام و ثقيل لذا يمكن استعمال بخار الكبريت بدلًا عنه

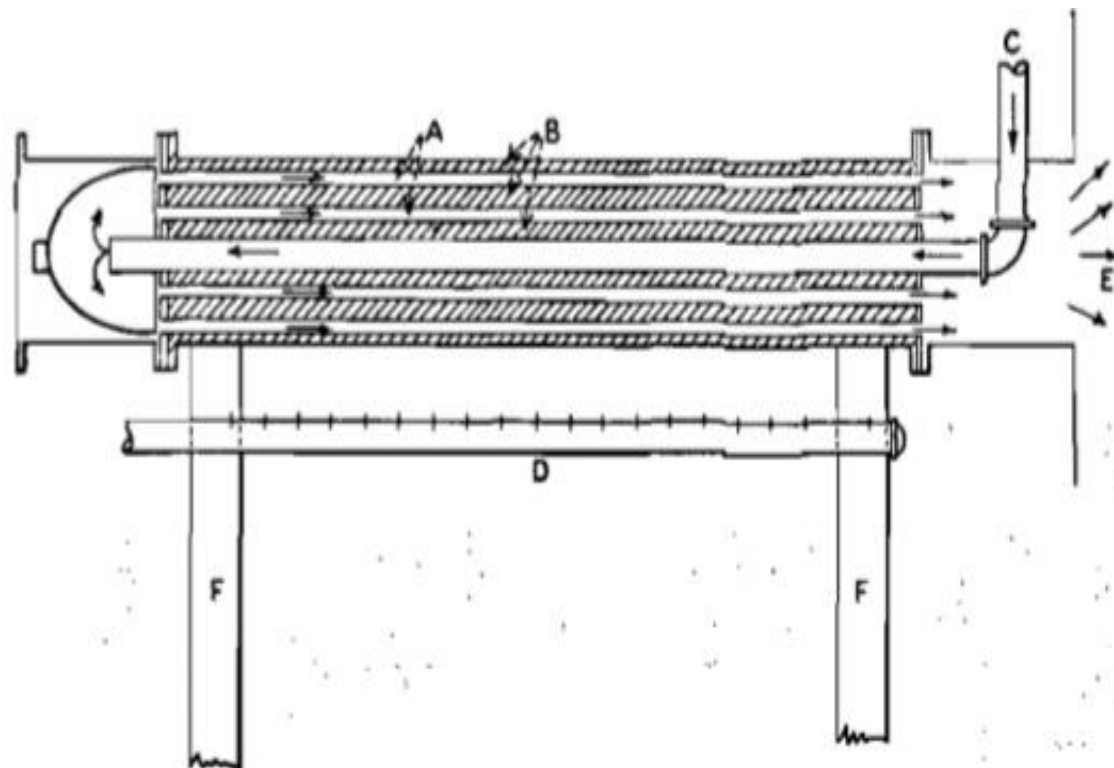
تم تزويد الهواء و النفثالين من خلال انبوب (c) و ذلك لجهاز الاكسدة حيث يرجع في أنابيب أكسدة تحتوي على عوامل مساعدة على شكل بودرة و يكون جهاز الاكسدة اولا موضوع في درجة حرارة التفاعل و ذلك بواسطة غازات ساخنة في اسفل الجهاز (D) يتم تفاعل الاكسدة في الانابيب بوجود عامل مساعد حيث تمر هذه الغازات عبر الانابيب الموجودة على طول الجهاز و تخرج بعدها الى الحيز بعدها تنتقل الى المكثف للحصول على الناتج على شكل سائل و يكون جاهز ل التخزين في جهاز الاكسدة تقوم الحواجز (B) بامتصاص الحرارة المنطلقة من تفاعل الاكسدة و تهريبها للحيز الخارجي

A Tubes containing catalyst
B Heat-conducting medium
C Inlet for air and vapors
D Gas burners for starting
E Condenser
F Supports

Fig. 9-12. Catalytic multiple-tube converter for oxidation reaction with heat removal from surface of shell to atmosphere.

يتراوح طول الجهاز حوالي ٣٠قدم و تكون أنابيب الاكسدة على امتداد طوله

هذه الطريقة جيدة ينتج فيها الفثاليك انهايدرايد بحيث يكون ذو نقاوة جيدة و هذه الطريقة قليلة التكاليف و لا تحتاج الى عدد كبير من العمال و تعمل هذه الطريقة على درجات حرارة منخفضة

يستخدم هذا الجهاز لأكسدة معظم المواد الهيدروكربونية بشكل بخاري و ليست مقصورة على أكسدة النفثالين

الوحدة الخامسة :النترتة

الوحدة الخامسة :النترتة

تعريف عملية النترتة :

هي العملية الكيماوية التي تهدف الى ادخال مجموعة NO_2او اكثر من NO_2 الى المادة العضوية المتفاعلة ،بحيث ترتبط هه المجموعة مع ذرة الكربون لتكون نتروالكين ، نتروبنزين او مُشتقاتها و غالبًا ما تحصل النترتة من خلال استبدال ذرة هيدروجين بNO_2

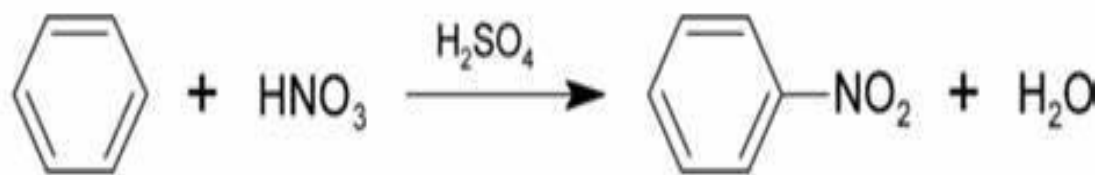
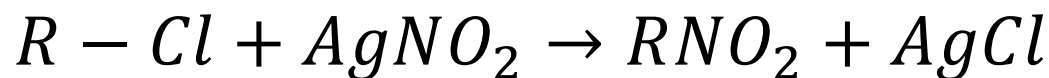
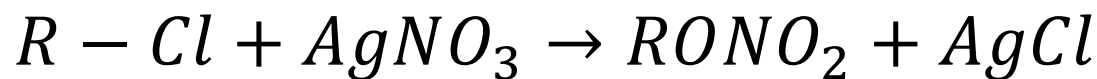
أمثلة على عملية النترتة:

١-استبدال NO_2 محل ذرة H

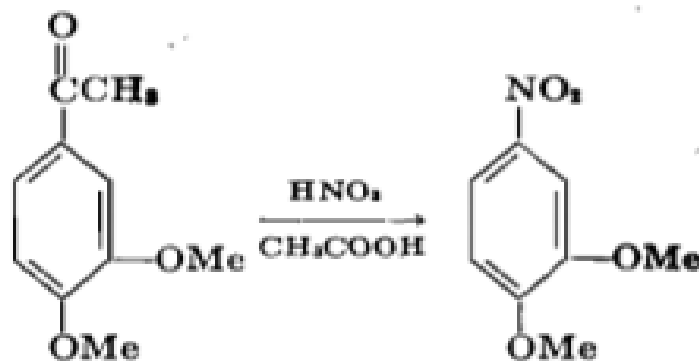
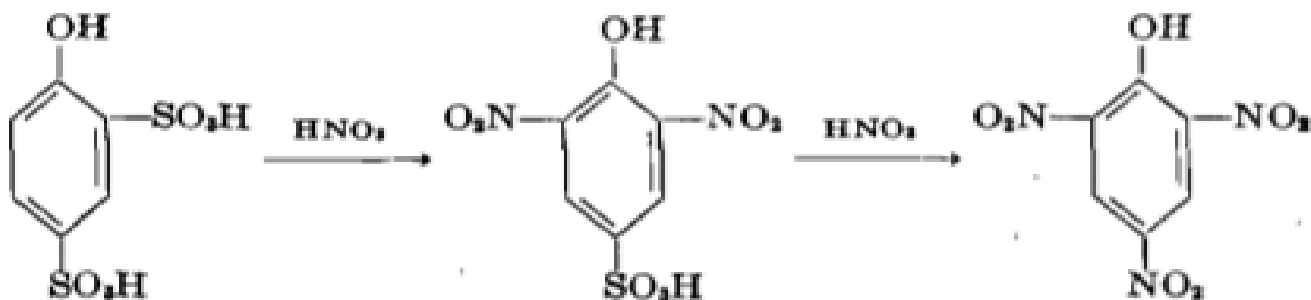
$$+ \; HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} -NO_2 \; + \; H_2O$$

٢-استبدال NO_2 محل ذرة غير H

$$R - Cl + AgNO_3 \rightarrow RONO_2 + AgCl$$

$$R - Cl + AgNO_2 \rightarrow RNO_2 + AgCl$$

٣-استبدال NO_2 محل مجموعة في المركب العضوي

OH, SO_3H, SO_3H $\xrightarrow{HNO_3}$ OH, O_2N, NO_2, SO_3H $\xrightarrow{HNO_3}$ OH, O_2N, NO_2, NO_2

O, $\overset{\|}{C}CH_3$, OMe, OMe $\xrightarrow[CH_3COOH]{HNO_3}$ NO_2, OMe, OMe

60

أهمية عملية النترتة :

لهذه العملية الكيماوية أهمية كبرى في الصناعات الكيماوية و خاصة في تحضير المواد و استخلاصها و أهمها :

١-صناعة الأدوية ، المواد الملونة ، المتفجرات

٢-صناعة المحاليل

٣-تدخل في المراحل المتوسطة في صناعة الامينات

عوامل النترتة المهمة:

عوامل النترتة متعددة و كثيرة يمكن تلخيصها كما يلي :

١-حمض الكبريتيك المدخن او المركز او محاليه المائية

٢-محلول حمض النتريك في حمض الكبريتيك

٣-حمض الخليك يذاب به حمض النتريك

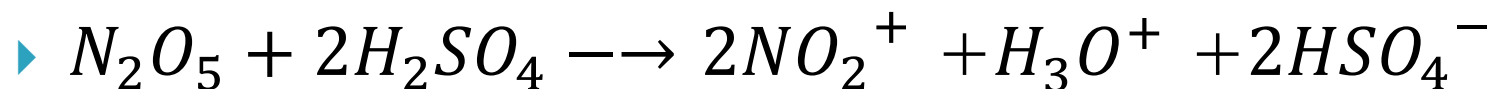
٤-حمض النتريك مذاب بحمض الفسفوريك

٥خامس اكسيد النتروجين N_2O_5

*وهذه العوامل الخمسة تعمل على تحضير ايون النتريك لتهيئة البيئة المناسبة لحدوث تفاعل النترتة

رمز ايون النتريك NO_2

لتحضير محلول النترتة :

- $HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2{}^+ + H_3O^+ + 2HSO_4{}^-$
- $N_2O_5 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2NO_2{}^+ + H_3O^+ + 2HSO_4{}^-$

تعتبر هذه المحاليل من عوامل النترتة القوية

درجة تخفيف$NO_2{}^+$ في محلول حمض الكبريتيك المذاب بحمض النتريك يعتمد على تركيز حمض الكبريتيك حيث انه وجد انه عندما يكون تركيز حمض الكبريتيك ٨٦% فما دون تقل درجة تأين المحلول بينم عندما يكون تركيز حمض الكبريتيك ٩٦% يصبح التأين كاملًا و يتحول حمض النتريك الى ايون النتريك

ومن عوامل النترتة أيضا :

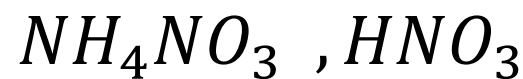
٦-نترات العناصر القاعدية مع حمض الكبريتيك مثل :

$NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$

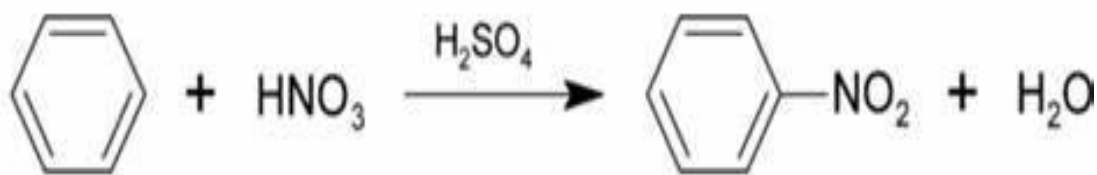
٧-نترات المعادن مع حمض الاستيك مثل

$Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$ in CH_3COOH

٨-نترات الامونيا في حمض النتريك

NH_4NO_3 , HNO_3

تطبيقات على عوامل النترتة

١-حمض النتريك المدخن

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5\text{-}NO_2 + H_2O$$

٢-حمض النتريك +حمض الاستيك

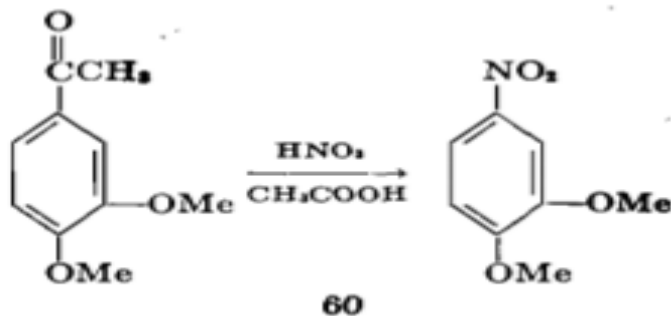
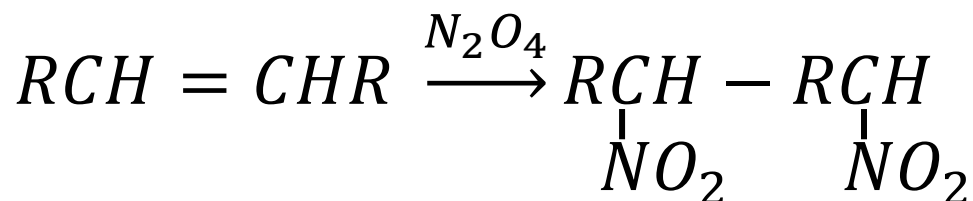
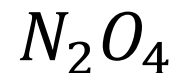
$$\text{3,4-(MeO)}_2C_6H_3\text{-}COCH_3 \xrightarrow[CH_3COOH]{HNO_3} \text{3,4-(MeO)}_2C_6H_3\text{-}NO_2$$

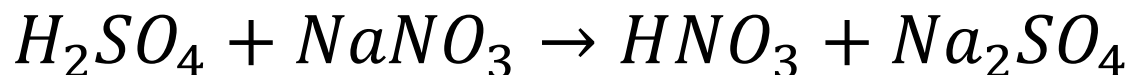
60

٣-رابع اكسيد النتروجين

N_2O_4

$$RCH = CHR \xrightarrow{N_2O_4} \underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{RCH}} - \underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{RCH}}$$

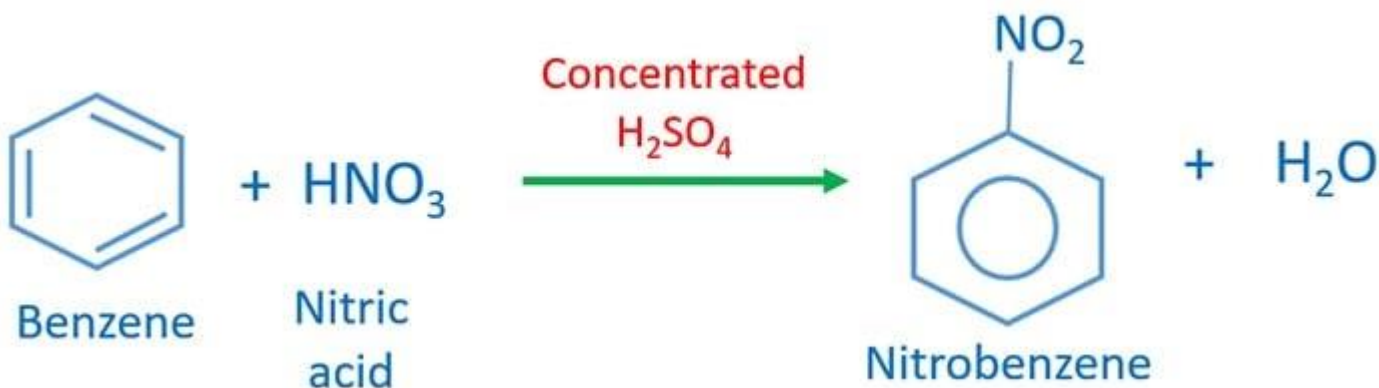
٤-

عامل النترتة $NaNO_3 + H_2SO_4$ يعطي بيئة ايونية للنترتة بسبب تواجد حمض النتريك

$$H_2SO_4 + NaNO_3 \rightarrow HNO_3 + Na_2SO_4$$

في اغلب تفاعلات النترتة ينتج الماء و هذا يؤثر سلبًا على تفاعل النترتة حيث يقوم الماء بتخفيف تركيز ايون النتريك في محلول التفاعل و لهذا السبب فإن عملية النترتة عندما تتم بحمض النتريك يجب ان يكون حمض النتريك مركز او مدخن تركيزه ١٠٠% او ما يقارب ذلك و الا فإن النترتة لا تتم لذا فإن حمض النتريك يضاف اليه احد الحوامض مثل حمض الكبريتيك ، او حمض الاستيك (الخليك) بشرط ان تكون مركزة و نسبة الماء فيها قليلة حيث تقوم هذه الحوامض المساعدة بامتصاص الماء الموجود مع حمض النتريك زائد الماء الناتج و ذلك يزيد تركيز ايون النتريك و يتم التفاعل بسرعة

العوامل التي تؤثر على عملية النترتة

١-وجود مجموعة عضوية على حلقة البنزين

في حال نترتة حلقة البنزين اي ادخال ايون النتريك على حلقة البنزين بحيث يحل محل ذرة هيدروجين

حسب التفاعل التالي

و في حال استخدام مركبات عضوية غير البنزين و التي تحوي مجموعة عضوية على حلقة البنزين فإن هذه المجموعة تؤثر على توجه ايون النتريك داخل الحلقة حيث يوجد ٣ مناطق يمكن التوجيه اليها

Para (P)

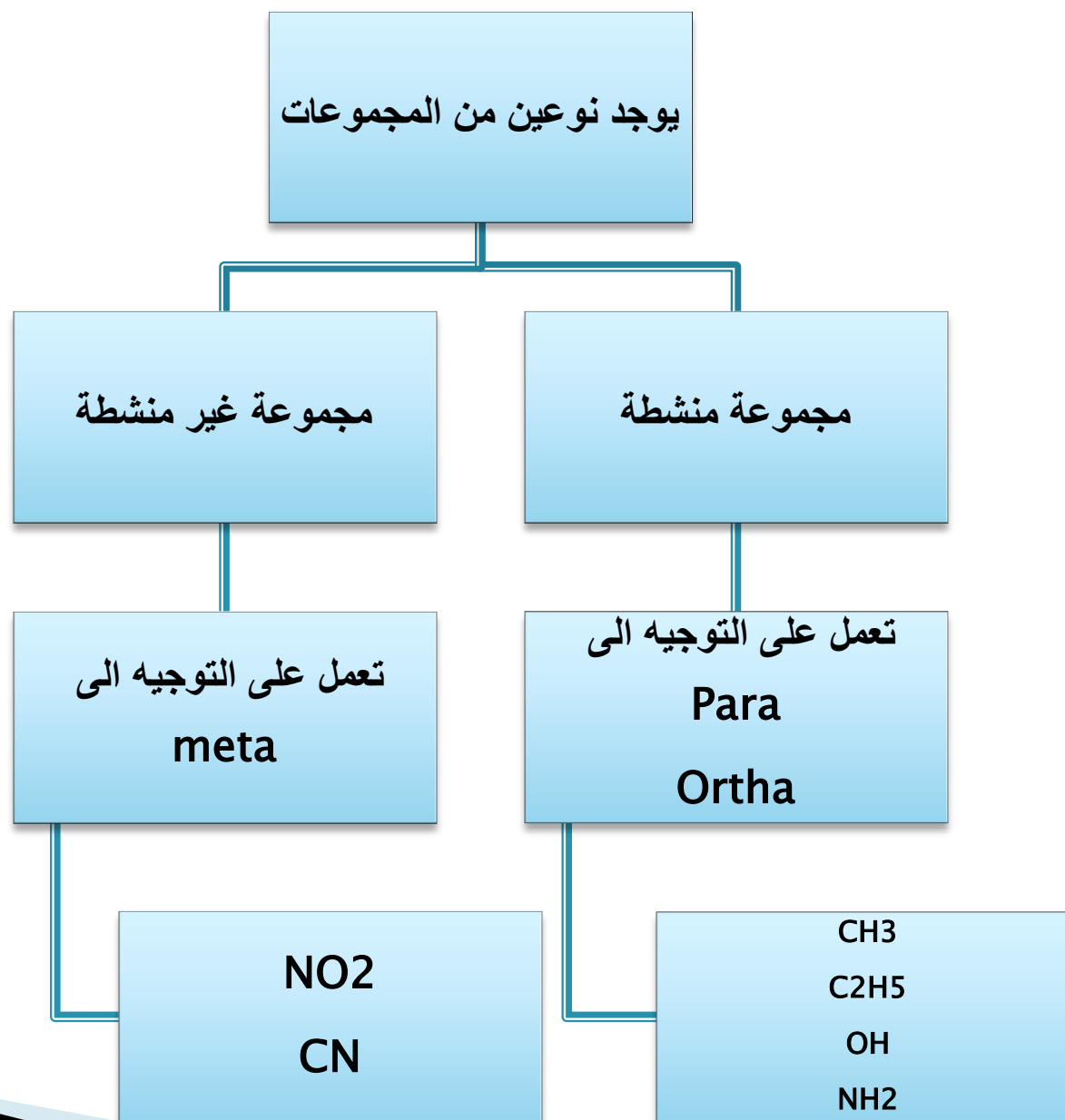
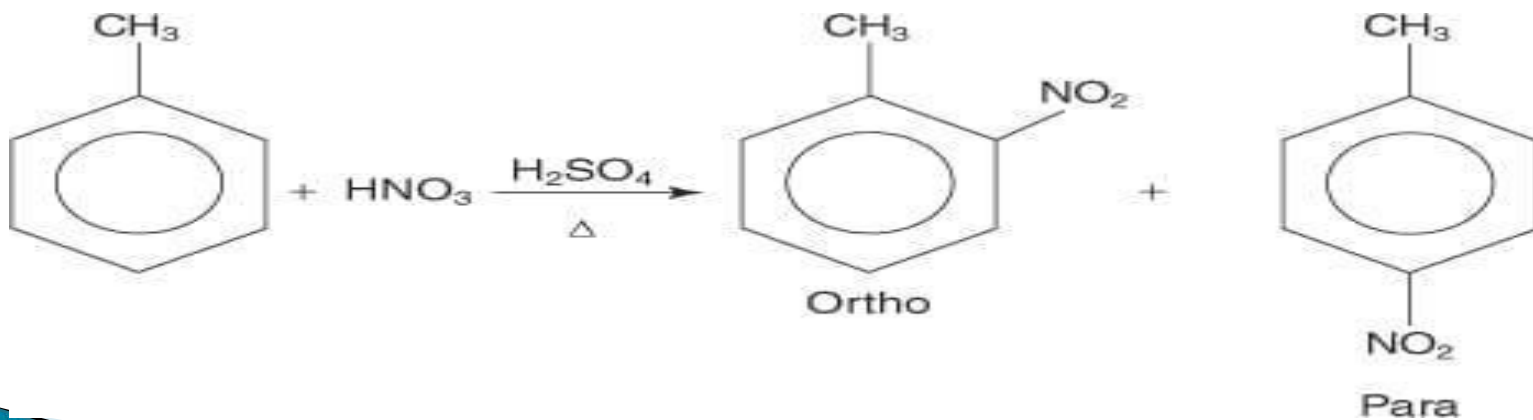
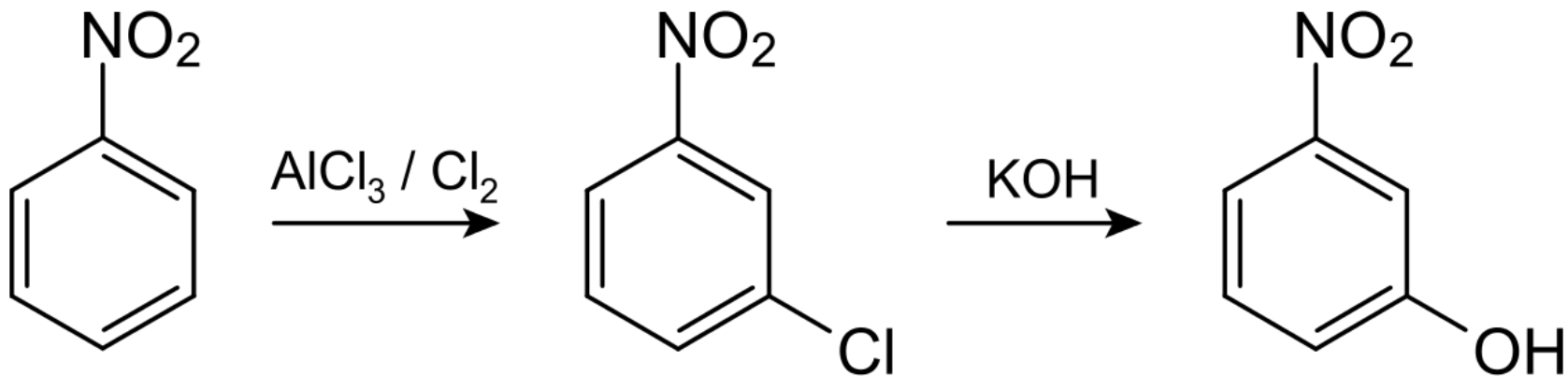
Meta (m)

Ortha (O)

يوجد نوعين من المجموعات

- مجموعة منشطة
  - تعمل على التوجيه الى
    - Para
    - Ortha
  - CH_3
  - C_2H_5
  - OH
  - NH_2
- مجموعة غير منشطة
  - تعمل على التوجيه الى
    - meta
  - NO_2
  - CN

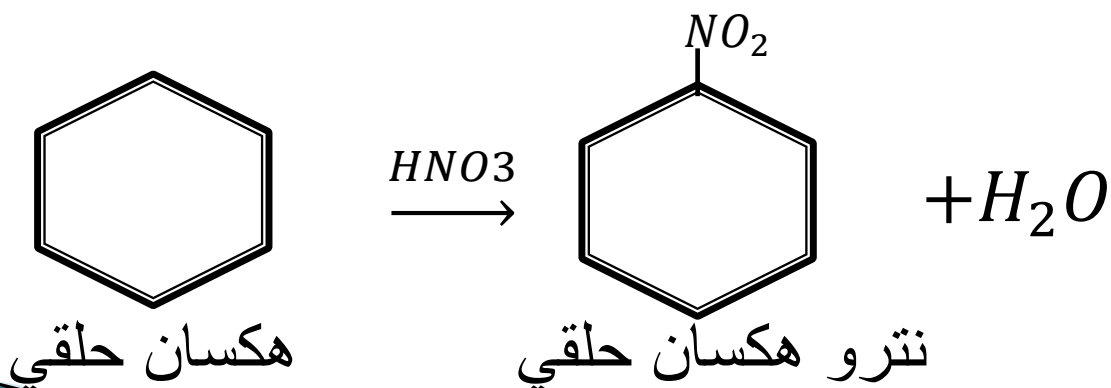
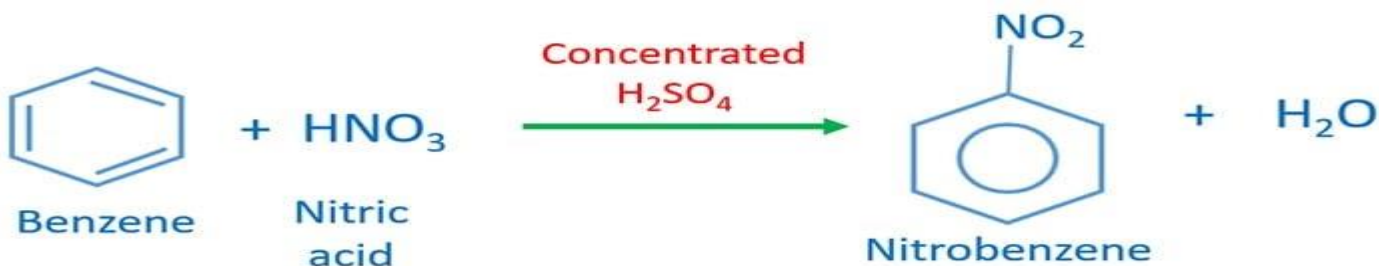
NO_2 $\xrightarrow{AlCl_3 / Cl_2}$ NO_2, Cl $\xrightarrow{KOH}$ NO_2, OH

CH_3 + HNO_3 $\xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4}$ CH_3, NO_2 (Ortho) + CH_3, NO_2 (Para)

النترتة في الطور السائل

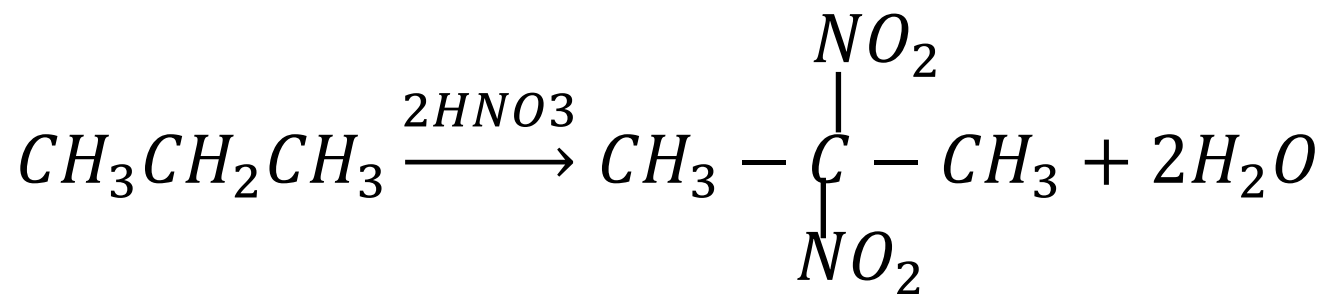
تعتبر هذه الطريقة من اكثر الطرق شيوعًا لنترتة البرافينات فهذه الطريقة من الطرق الشائعة لنترتة الهكسان الحلقي لانتاج نتروهكسان حلقي

Benzene + HNO_3 $\xrightarrow{\text{Concentrated } H_2SO_4}$ Nitrobenzene (NO_2) + H_2O

Nitric acid

هكسان حلقي $\xrightarrow{HNO3}$ نترو هكسان حلقي (NO_2) $+H_2O$

و كذلك نترتة البروبان لانتاج

٢,٢ ثنائي نتر وبروبان

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{2HNO3} CH_3 - \underset{\substack{|\\ NO_2}}{\overset{\substack{NO_2\\ |}}{C}} - CH_3 + 2H_2O$$

و في هذه الطريقة يكون هناك طورين غير ذائبين من السائل (المادة العضوية و حمض النتريك) و تتم عادة على درجة حرارة من (١٣٠-٢٠٠)س و ضغط Psi(٢٠٠٠-٨٠٠)

وعند هذه الظروف عادة ما يتحول (٦٠-٧٠) % من حمض النتريك الى نواتج

و كما يلاحظ من ظروف التفاعل فإن التفاعل عادة ما يتم على ضغط مرتفع لضمان بقاء المتفاعلات في الطور السائل و تعتبر النترتة في الطور السائل من العمليات التي تتم على درجة حرارة ثابتة و لزيادة سرعة التفاعل فإن ازالة الماء الناتج من النترتة من وعاء التفاعل يدفع التفاعل نحو الإمام لزيادة تركيز حمض النتريك في وعاء النترتة

النترتة في الطور البخاري

اكتملت نترتة البرافينات في الطور البخاري كطريقة تجارية في عام ١٩٥٥ م و تعتبر هذه الطريقة من عمليات النترتة في المفاعل المستمر فمثلا يمكن نترتة البروبان بهذه الطريقة عن طريق رش حمض النتريك على البروبان الساخن حيث يحدث التفاعل بينهما و يكون المفاعل معزول و ذلك للاستفادة من حرارة التفاعل (طارد للطاقة) لتسخين حمض النتريك و تزويدهُ بالحرارة النوعية و الحرارة اللازمة للتبخير و تحويله للحالة الغازية و تكون النواتج على شكل خليط من المواد التالية:

1)Nitro propane 2)R-nitro propane
3)nitroethane 4)R-nitro ethane

- هذا الخليط من المواد يعتبر مهما ، إذ ان معظم هذه المواد تعتبر مذيبات صناعية او تستخدم كوقود او مواد وسيطة في تفاعلات أخرى
- تعتبر عمليات النترتة في الوسط البخاري مناسبة للبرافينات الخفيفة عدا الايثان و الميثان اللذان يصعب إجراء عملية النترتة لهم أما البروبان و البرافينات الاخرى يسهل نترتها لاحتوائها على ذرات هيدروجين متعددة
- تتم النترتة في الطور البخاري عند ضغوط كمخفضة PSI(١٠٠-٠)
- درجات حرارة مرتفعة (٣٧٥-٤٤٠)س
- كميات زائدة من الألكان المتفاعل

و عند الظروف السابقة يكون زمن التفاعل من (٠,٥-٢) ثانية و يمكن نترتة اي مركب عضوي و استبدال اي مجموعة الكيل او هيدروجين بمجموعةNO_2 و يكون معامل التحويل (٣٥-٤٠)% من حمض النتريك

و يمكن الحصول على Nitro methane , nitro ethane

لان درجات الحرارة المرتفعة قد تكسر الروابط في البروبان و تحوله الى مركبات اصغر يمكن نترتها

يمكن ان نعمل النترتة عن طريق **الوجبة الواحدة** او **الوجبات المستمرة**

حسنات (إيجابيات) الوجبة (الدفعة) الواحدة :-

١- المرونة :

تعتبر طريقة الدفعة الواحدة اكثر مرونة من الدفعات المستمرة و ذلك لأنها تتم على شكل دفعات من الإنتاج بينما يكون الإنتاج في الدفعات المستمرة مستمر لهذا السبب من السهل وضع التحسينات و ازالة السلبيات في الإنتاج و تغيير النسب بسهولة للحصول على انتاج افضل و كميات احسن و كذلك في حال حدوث خطأ فإنه يحدث في دفعة واحدة فقط و بعدها تتم المعالجة

أما في الطريقة المستمرة فإنه لا يمكن تلاشي الخطأ الا بعد انتاج كميات كبيرة و بعد فترة من الزمن

٢-الاستفادة من كفاءة العُمال : في طريقة الدفعة الواحدة يشعر العامل عند انتاج كميات كبيرة من الدفعات بأن فعاليته كبيرة و بالتالي تكون نسبة إنتاجه مقارنة بالتكلفة كبيرة و تقرب درجة الاستفادة من العامل في كلتا الطريقتين من بعضها

حسنات (إيجابيات) طريقة الدفعة الواحدة:

١-اقل تكلفة:-بما أن الاجهزة المستخدمة في هذه الطريقة اصغر حجمًا و بما ان الطريقة مستمرة فإن سرعة المواد الداخلة تساوي سرعة المواد الناتجة و تتناسب سرعة الجهاز مع حجم الجهاز و مع سرعة التدفق لذا فمن السهل تبديل اي جهاز في حال عطله بجهاز أخر لان تكلفتها اقل بينما الدفعة الواحدة يصعب شراء الاجهزة لكن تكلفتها عالية

٢-عوامل الأمان :بما ان حجم الاجهزة في العمليات المستمرة اقل حجما من الدفعة الاولى فإن الكميات الموجودة داخلها اقل و لذا تصبح اقل خطورة خاصة وان المواد المتفاعلة في النترتة هي مزيج المواد العضوية و الحموض الخطرة كذلك فإن بعض النواتج تكون خطرة خاصة في صناعة نتروجليسرين و المواد المتفجرة .اضافة الى ذلك فإن طريقة الدفعات(وجبة) يحصل فيها تراكم للمواد الكيميائية داخل المفاعل مما يزيد خطورة المفاعل أما في العمليات المستمرة لا يحدث تراكم لذلك تكون اقل خطورة

٣-الاستفادة من كفاءة العامل :-في العملية المستمرة يتم الحصول على كفاءة وإنتاج من العامل اكبر من طريقة الوجبة الواحدة و ذلك خاصة في عملية النترتة التي تحدث فيها التفاعلات الكيماوية الخطرة مثل صناعة المتفجرات حيث يحاط العامل بمخاطر و إصابات عمل و حوادث في طريقة الوجبة الواحدة اكثر من المستمرة و ذلك لان الوجبات المستمرة اصغر حجما و بالتالي تكون كمية المواد الكيميائية قليلة

النترتة بطريقة Batch
الدفعة الواحدة/الوجبة الواحدة

تتم هذه العملية في إناء مصنوع من الحديد او الفولاذ المصقول المُخصص لهذه العملية حيث ان حجمه كبير و ذلك حسب متطلبات الطريقة و يزود هذا الاناء بالمواد الخام المكونة من المركبات العضوية مع مزيج من حمض النتريك و الكبريتيك و كميات قليلة من الماء في مزيج الحموض حيث انه اذا ارتفعت نسبة وجود الماء فإنه يسبب الصدأ و التآكل في الاجهزة المستخدمة وعلى هذا الأساس فانه اذا زادت نسبة الماء في مزيج الحموض عن ٢٦% او اكثر فإن هذه النسبة كفيلة بتحطيم و تخريب أجهزة النترتة و خاصة إناء النترتة و لهذه الأسباب فإنه من الضروري صنع جهاز النترتة من الفولاذ المصقول

يتكون جهاز النترتة من إناء اسطواني الشكل يوضع بشكل عامودي يحتوي على سطح تبريد للسائل و وحدة تغذية و فتحة للمواد الناتجة و عادة ما يُزود الجهاز بخط تصريف ذو قطر كبير و ذلك لحالات الطوارئ وذلك لتصريف المواد الموجودة به في حوض كبير يحتوي على ماء وفي هذه الحالة تبدأ الغازات بالتصاعد من الحوض و تتكون عادة من غازات الحموض مثل :-النتريك و الكبريتيك و لتخلص من هذه الغازات المتطايرة فوق الحمض

العوامل الرئيسية في تصميم جهاز النترتة:-

١-درجة المزج

٢-التحكم في درجة الحرارة

و لتحقيق هذه العوامل فقد تم تزويد جهاز النترتة بمازج لمزج المواد المتفاعلة بالسرعة المطلوبة حيث يتم التفاعل بطريقة سهلة و سريعة

ولتجنب تكتل المواد المتفاعلة في المفاعل و لتجنب وجود نقاط و مناطق ذات درجة الحرارة العالية أما بالنسبة لعملية التحكم بدرجة الحارة فإن جهاز النترتة مُزود بأنابيب تبريد حيث يدخل الماء البارد او احد محاليل التبريد الى هذه الانابيب

فتتم عملية التبريد عن طريق الانتقال الحراري بين المواد المتفاعلة و أنابيب التبريد حيث ان عملية المزج تساعد في مزج المواد المتفاعلة و جمعها لتنتقل في أنابيب التبريد لذا فإن عملية المزج و عملية التبريد عمليتان ضروريتان لذا فإن كميات الماء و كيفية التزويد و سرعة المازج تحتاج لحسابات و دقة كبيرة لتلافي حدوث الأخطار و المشاكل تتم عملية التغذية لجهاز النترتة أما من المنطقة العلوية من خلال فتحة التغذية او من المنطقة السفلية ففي حال تزويد المواد من الاعلى فإن السفلي حول المازج و بين اطراف أنابيب التبريد ثم الى اسفل ثم تصعد هذه المواد لأعلى من خلال الفراغات الموجودة بين أنابيب التبريد و بهذه الطريقة يتم المزج بشكل متجانس وتتم عملية التبادل الحراري و يحصل التفاعل الكيماوي

Alcohol or hydrocarbon feed

Overflow

Brine out

Brine in

Nitrating acid

Dump valve

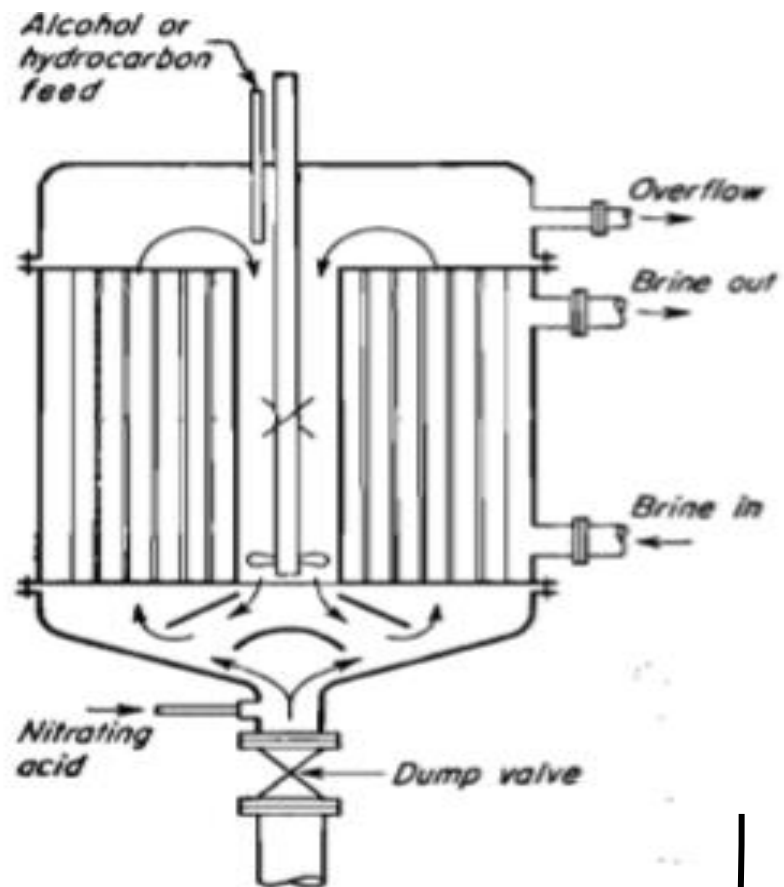



Fig. 4-9. Schmid nitrator.

في حال تزويد جهاز النترتة بالمواد المتفاعلة من الاسفل مع مزيج من الحمض الراجع لمستوى يغمر فيه أنابيب التبريد فإنه بفعل المازج يتم مزج المواد المتفاعلة في المنطقة السفلية ثم صعودها حول المازج و في منطقة ما بين اطراف المبرد ثم نزولها من بين أنابيب التبريد وفي بعض عمليات النترتة للمركبات العضوية مثل البنزين، التلوين فإن النترتة تكون باستعمال الحمض الراجع

ففي هذه الحالة يتم تزويد جهاز النترتة بالحمض الراجع من الاسفل لدرجة تغطية ملفات و أنابيب التبريد ثم يزود الجهاز بالمادة العضوية من الاعلى فتطفو على السطح و بفعل المازج يتم صعود جزيئات الحمض للأعلى و تتفاعل مع المواد العضوية في المنطقة بين السطحين المتلامسين و في حال استخدام هذه الطريقة يتم تزويد الحمض من الفوهة السفلية حتى يتم استعمال محل الحامض و تسمى هذه الطريقة ب «النترتة غير المباشرة»

أما في حال تزويد المواد المتفاعلة مع الحمض الراجع السفلية يتم التفاعل في المنطقة السفلية تتم بفعل المازج تصعد الجزئيات حول المازج للأعلى حيث يتم تبريدها و مزجها للأسفل و هذه العملية تسمى ب (النترتة المباشرة) و بعد الانتهاء من النترتة بطريقة الوجبة الواحدة فإن المواد الناتجة تبقى بحاجة لعمليات كيماوية أخرى مثل عمليات فصل حمض النتريك و الكبريتيك عن المواد الناتجة و كذلك إعادة صناعة مزيج حمض الكبريتيك و النتريك من الحموض الخام و تنقية المواد الناتجة أما بالتقطير او البلورة

النترتة بالطريقة المستمرة

بدأ استعمال هذه الطريقة بعد طريقة الدفعات و هذا لا يعني انه تم استبدالها بها و تستعمل هذه الطريقة في بعض الحالات المفضلة بها عادة ما تتم عملية النترتة بهذه الطريقة لأنها :

-اقل تكلفة

-عند الحاجة الى انتاج مواد خطرة مثل المتفجرات

-في عملية النترتة السريعة

-في العمليات التي تكون فيها المواد السائلة سريعة الفصل عن مزيج الحموض المتبقية

تتم عملية النترتة في هذه الطريقة في أناء النترتة و هو مشابه لذلك المستعمل في طريقة الدفعة الواحدة الا انه يختلف في بعض الأمور حيث انه مزود بأنبوب تغذية مستمر و انبوب انتاج مستمر و مزود بأنبوب تصريف كبير للحالات الطارئة و بمازج و مبرد حيث يتم تزويد الجهاز بالمادة العضوية من انبوب التغذية العلوي و مزيج الأحماض من الاسفل و بفعل المازج تنزل جزئيات المادة العضوية من حول المازج في المنطقة ما بين اطراف الملف المستخدم للتبريد الى اسفل حتى يتم مزجه بشكل اكبر في المنطقة السفلية مع حموض النترتة فيتم تفاعل النترتة ثم تصعد النواتج من بين أنابيب التبريد الى انبوب الإنتاج

أجهزة النترتة من نوع Biazzi , schimid

تم سابقًا توضيح جهاز النترتةSchimidو اطلق عليه هذا الاسم نسبة الى العالم الألمانيSchimid

قام العالم السويسري Biazzi بتصميم جهز أخر للنترتة

في هذا الجهاز يتم تزويد المواد المتفاعلة من المنطقة العلوية حيث يقوم المازج ب(الدوران السريع)

يسبب تواجد دوامة حول المازج في منطقة المنتصف

مما يؤدي الى جلب المواد المتفاعلة نحو المركز ثم تدفقها للأسفل حيث يتم المزج بهذه الطريقة وتتم عملية النترة من خلال مزج المواد المتفاعلة و دفعها للأسفل حول المازج وحول المنطقة الموجودة بين أنابيب التبريد حيث يتم التبريد و تصريف الحرارة الزائدة ومخرج النواتج من خلال خط الإنتاج

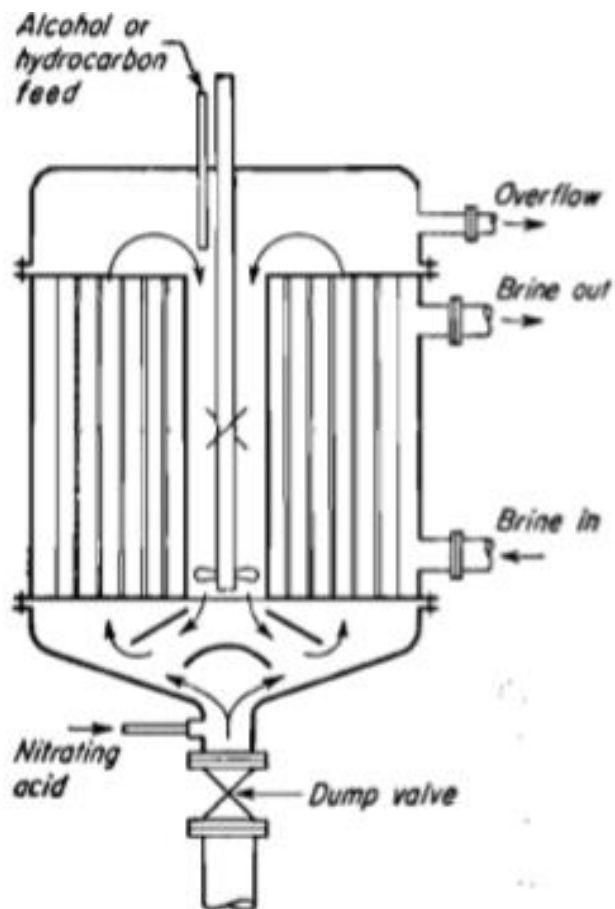



Fig. 4-9. Schmid nitrator.

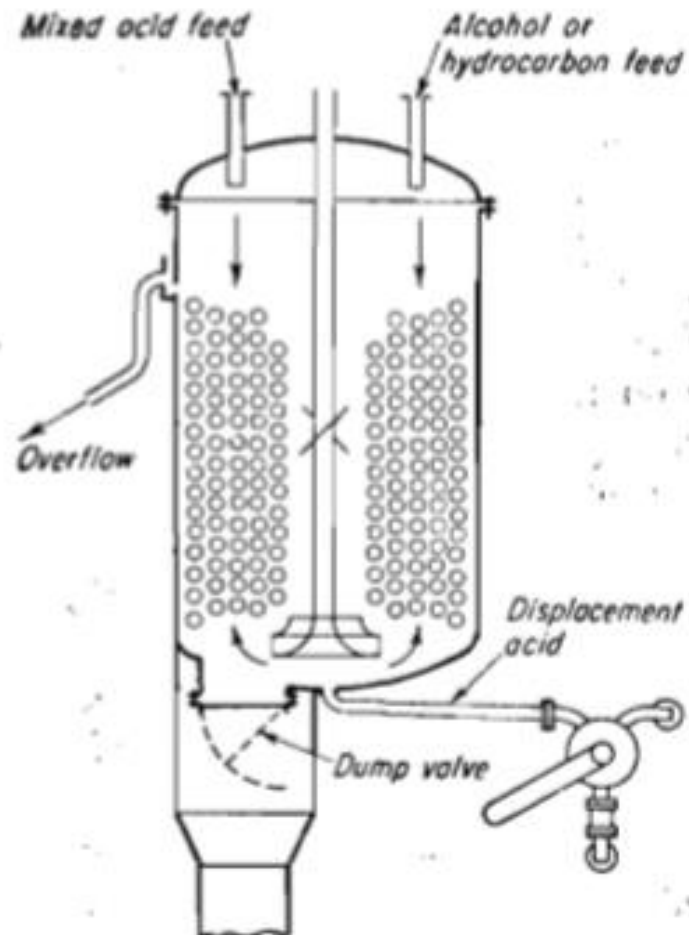



Fig. 4-10. Biazzi nitrator.

و في صناعة أجهزة الطريقة المستمرة يجب على المُصمم ان يُراعي بعض الأمور :-

١-يتم مزج المواد كاملًا وان تحصل عملية المزج كل المناطق داخل الجهاز بحيث لا يحصل تكتل او تجمع للمواد في بعض المناطق وعلى هذا الاساس يجب ان لا تكون هنالك نقطة تسبب تجمع المواد داخل الجهاز

٢-يجب ان يتم تصريف المواد بشكل كامل من خلال انبوب التصريف في حالات الطوارئ بحيث بقاء جزء من هذه المواد داخل الجهاز يؤدي الى وجود تعفنات داخل جهاز النترتة و للحفاظ على الجهاز بعد التأكد من سحب جميع المواد وعدم وجود مواد عالقة يتم تعبئة الجهاز بالحمض الراجع

٣-ان عملية النترتة بالطريقة المستمرة تحتاج لدقة كبيرة و الى نظم سيطرة و تحكم لذا يتطلب ذلك استعمال مضخات دقيقة و أجهزة قياس التدفق و أيضا نحتاج الى أجهزة تحكم و سيطرة أوتوماتيكية لتقليل من احتمالية حدوث الأخطاء و لإيقاف التغذية في حال حصول خطأ اثناء عملية ارتفاع الحرارة او خطأ في عملية التشغيل فيتم التحكم بشكل أوتوماتيكي

٤-في حال وجود متغيرات متتالية و ضرورية لتتم عملية النترتة يمكن وضع اكثر من جهاز نترتة بشكل متتالي (متسلسل)

الوحدة السادسة :الهلجنة

الوحدة السادسة :الهلجنة

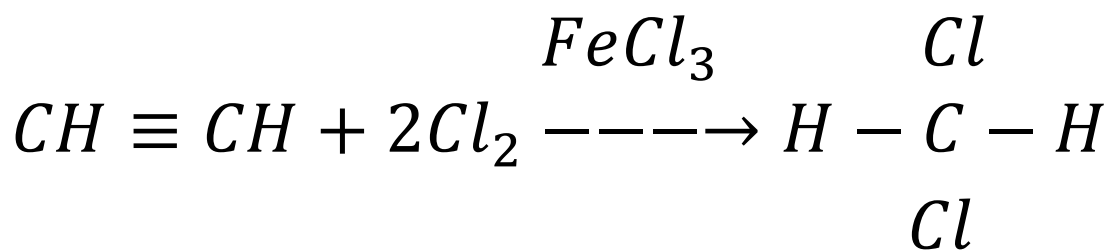
تعريف الهلجنة : هي العملية الكيميائية التي يتم من خلالها ادخال ذرة هالوجين او اكثر الى المركب العضوي و تتم بأشكال مختلفة هي تفاعلات الإضافة و الاستبدال

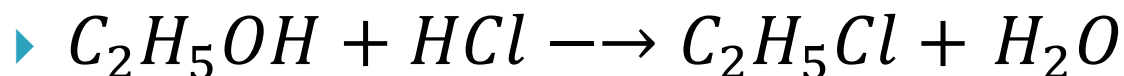
الهالوجينات هي عناصر المجموعة السابعة من الجدول الدوري

$I_2 \;\; F_2 \;\; Br_2 \; Cl_2$

أمثلة على الهلجنة :

١)تفاعلات الإضافة

$$CH \equiv CH + 2Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} H - \underset{Cl}{\overset{Cl}{C}} - H$$

٢)تفاعلات الاستبدال

- $C_2H_5OH + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + H_2O$

الفوائد العملية للهلجنة :

١)تستخدم مركبات الهلجنة في المجالات الطبية و الدوائية

٢)تستخدم في صناعة المواد الملونة (الأصباغ)

٣)تستخدم كغازات تبريد بالثلاجات

ميكانيكية الهلجنة :

١) عملية اضافة ذرة هالوجين لمركب عضوي غير مشبع لتحوله الى مشبع

٢) استبدال ذرة هالوجين محل ذرة هيدروجين

٣) استبدال ذرة هالوجين محل مجموعة هيدروكسيل في الكحول

اهم العوامل المساعدة المستخدمة في الهلجنة :

- $FeCl_3$ أملاح الحديد
- المركبات الحاملة للكلور
- الطين المنشط
- البروم و اليود
- SCl_2 , CCl_4 كلوريدات الكبريت
- الكربون المنشط
- الضوء

الهلجنة بوجود الضوء

في هذا النوع من الهلجنة يستخدم الضوء ك (عامل مساعد) حيث يقوم الضوء بتأثير الكترومغناطيسي على تفاعلات الهلجنة لان يشع انواع مختلفة من الأشعة السينية و أشعة جاما

و أشعة كوزميك الكونية **و تتم العملية كالتالي:**

في حال تسليط أشعة على الجزيئات في حيز التفاعل تقوم هذه الجزئيات بامتصاص هذه الأشعة و نتيجة لذلك يرتفع مستوى الطاقة لمدارات هذه الجزئيات مما يساعد على :

١-تفكك الروابط بين الجزئيات عن بعضها البعض ومن ثم تفتتها بعد امتصاص الأشعة

٢-تقوم هذه الجزئيات بفقدان الحارة على شكل أشعة طيفية

ان مقدار الطاقة لرفع طاقة الجزيء تسمى ب Quantum

وهي مقدار الطاقة التي تكتسبها جزئيات المواد المتفاعلة عند امتصاص الأشعة ومن ثم تفقدها على شكل طيف و يعود الإلكترون لمداره الأصلي داخل الجزئيات

ومن مميزات هذا النوع من الهلجنة (بإستخدام الضوء)
انه ينحصر في **الكلورة** دون غيرها من الهالوجينات

من الامثلة على تفاعلات الهلجنة باستخدام الضوء

هلجنة البنزين الى كلور سايكلوهكسان عن طريق (اضافة الكلور الى البنزين الغير غير بوجود الضوء)

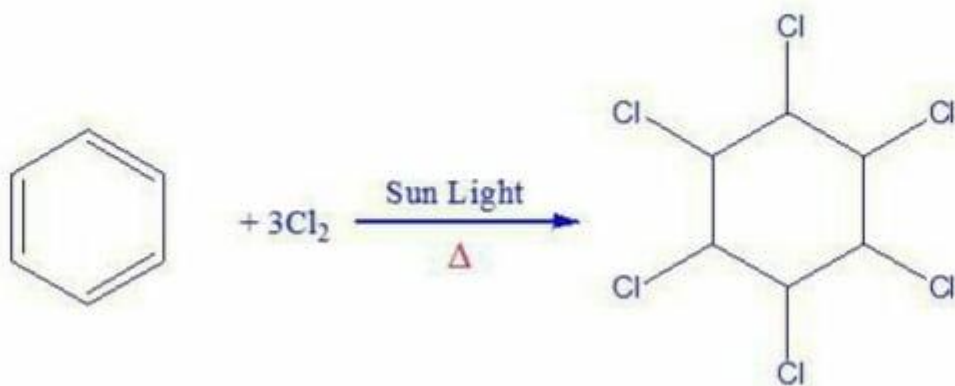
Cl

Cl Cl

$+ 3Cl_2$ Sun Light →

Δ

Cl Cl

Cl

مقارنة حرارة تفاعلات الهلجنة :

ان تفاعلات الهلجنة متنوعة ، فمنها طارد للطاقة و منها ماص للطاقة و بالتالي فإننا يمكن ان نُلخص تفاعلات الهلجنة ثيرموديناميكيًا كما يلي :

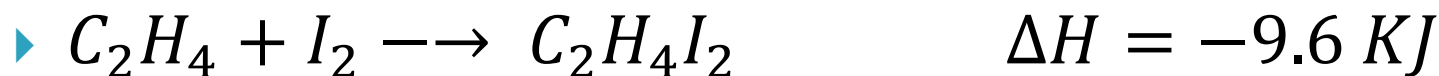
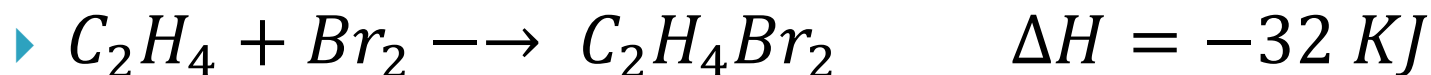
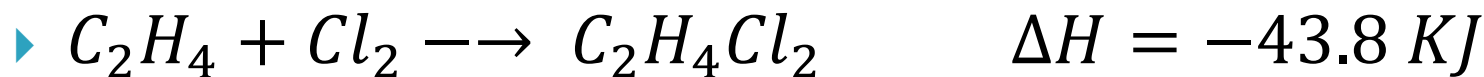
١)تفاعلات الهلجنة تكون طاردة للحرارة بشكا اقل في تفاعلات الفلور

٢)تفاعلات الهلجنة تكون طاردة للحرارة بشكل كبير في تفاعلات الكلور

٣)تفاعلات الهلجنة تكون طاردة للحرارة بشكل معتدل في تفاعلات البروم

اكثر التفاعلات تكون طاردة في الكلور ثم البروم ثم الفلور

٤)تفاعلات الهلجنة باليود تكون تفاعلات ماصة

- $C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 \qquad \Delta H = -43.8\ KJ$
- $C_2H_4 + Br_2 \longrightarrow C_2H_4Br_2 \qquad \Delta H = -32\ KJ$
- $C_2H_4 + I_2 \longrightarrow C_2H_4I_2 \qquad \Delta H = -9.6\ KJ$

الكلورة اكثر التفاعلات الطاردة للحرارة ثم البروم ثم اليود
و قيمة الطاقة المُنطلقة من تفاعلات اليود قليلو لذلك نعتبرها ماصة

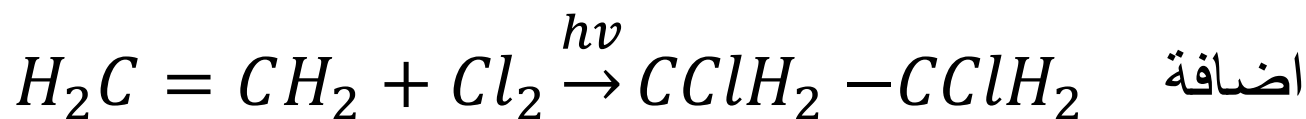
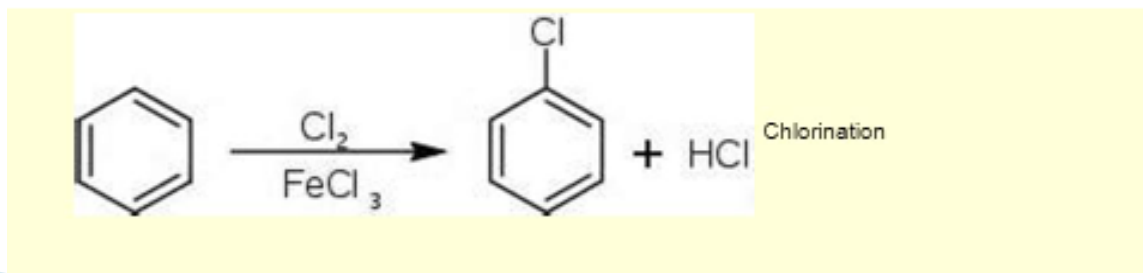
الكلورة :

هي العملية التي يكون احد نواتجها الكلور و تتم هذه العملية ب (٨ أشكال) مختلفة كما يلي :

١- تفاعل المركب بشكل مباشر مع الكلور

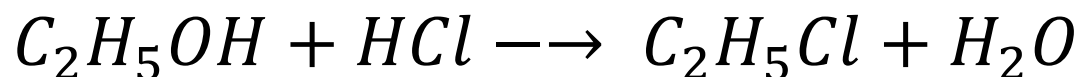
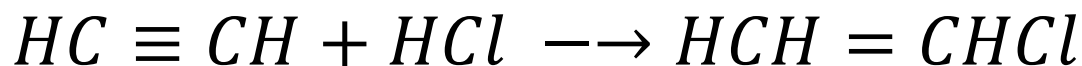
$$H_2C = CH_2 + Cl_2 \overset{hv}{\rightarrow} CClH_2 - CClH_2$$ اضافة

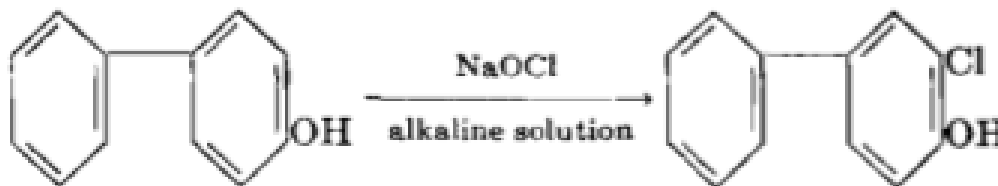
استبدال

$$C_6H_6 \xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} C_6H_5Cl + HCl$$

Chlorination

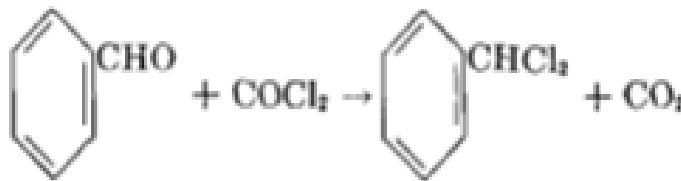
٢- استخدام حمض الهيدروكلوريك كعامل كلورة :

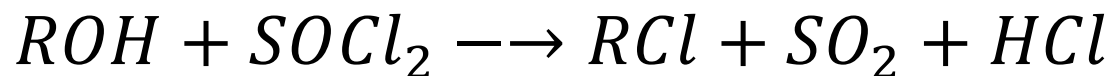
$$HC \equiv CH + HCl \xrightarrow{AgCl_2} HCH = CHCl$$

$$C_2H_5OH + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + H_2O$$

٣-استخدام هيبوكلوريت كعامل كلورة NaOCl

Sodium Hypochlorite as Chlorinating Agent:

٤-الكلورة باستخدام الفوسفجين COCl2

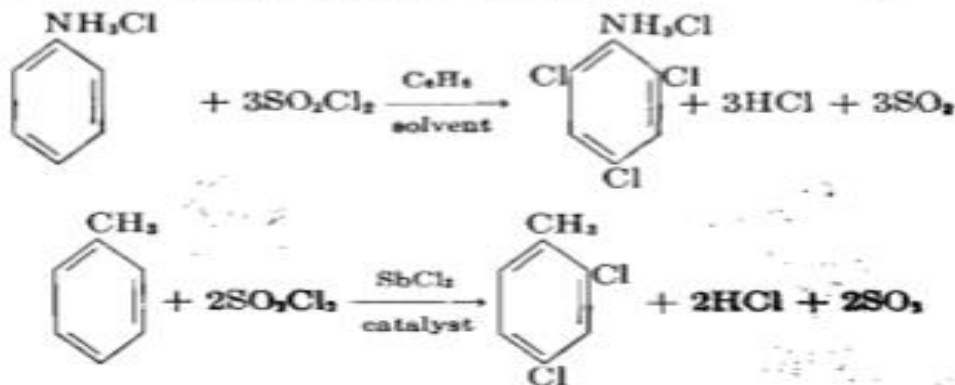
Chlorination with Phosgene ($COCl_2$) *and Benzotrichloride* ($C_6H_5CCl_3$):

$$C_6H_5CHO + COCl_2 \rightarrow C_6H_5CHCl_2 + CO_2$$

٥الكلورة باستخدام $SOCl_2$

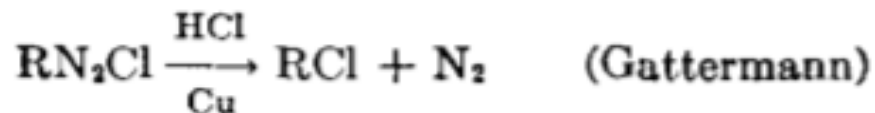
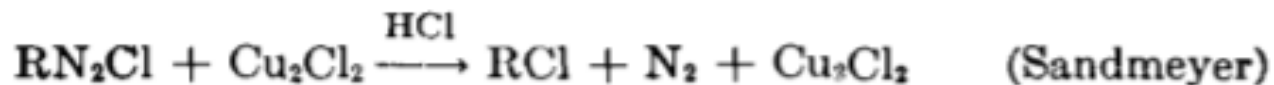
$$ROH + SOCl_2 \longrightarrow RCl + SO_2 + HCl$$

٦-الكلورة باستخدام SO_2Cl_2

Chlorination with Sulfuryl Chloride (SO_2Cl_2):

$$C_6H_5NH_3Cl + 3SO_2Cl_2 \xrightarrow[\text{solvent}]{C_6H_6} C_6H_2Cl_3NH_3Cl + 3HCl + 3SO_2$$

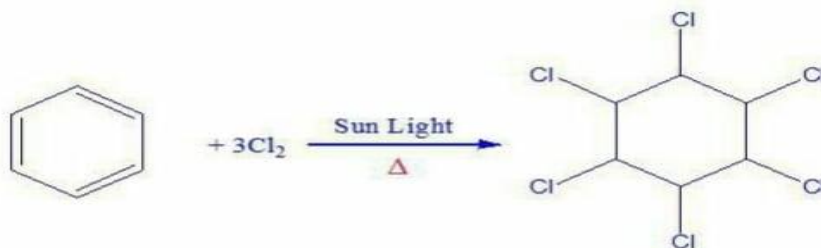
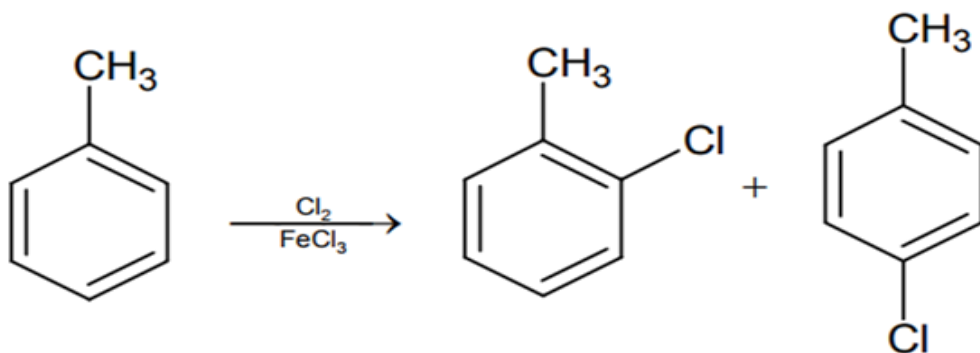
$$C_6H_5CH_3 + 2SO_2Cl_2 \xrightarrow[\text{catalyst}]{SbCl_3} C_6H_3Cl_2CH_3 + 2HCl + 2SO_2$$

٧-الكلورة باستخدام تفاعل ساندمير و جترمان

$$RN_2Cl + Cu_2Cl_2 \xrightarrow{HCl} RCl + N_2 + Cu_2Cl_2 \qquad \text{(Sandmeyer)}$$

$$RN_2Cl \xrightarrow[Cu]{HCl} RCl + N_2 \qquad \text{(Gattermann)}$$

٨- الكلورة بوجود عامل مساعد

يمكن اعتبار العوامل المساعدة في عملية الكلورة عبارة عن أملاح الحديد ، النحاس ، البروم، اليود، الالمنيوم، الكبريت ، الكربون المنشط او الطين المنشط ، أملاح القصدير ، الفولاذ ،، و العامل المساعد اثر في عملية الكلورة إذ ان اختيار العامل المساعد يحدد طبيعة الناتج

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} o\text{-}ClC_6H_4CH_3 + p\text{-}ClC_6H_4CH_3$$

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Sun Light}} C_6H_6Cl_6$$

تفاعلات البروم :

تتم هذه التفاعلات بشكل مُماثل للكلورة الا ان البروم يستخدم بدلا من الكلور او تكون المركبات الناتجة املاح البروم و يستخدم هذا النوع من التفاعلات ساندمير و تفاعلات جترمان و تتم هذه التفاعلات على شكل اضافة و استبدال الا ان بروميد البوتاسيوم يضاف للتفاعل من اجل المحافظة على تركيز مرتفع لجزيء البروم و بالتالي تكون التفاعلات (تفاعلات اتزان) عند كتابتها

- $Br_2 + KBr \leftrightarrow KBr_3$

أمثلة على تفاعلات البروم

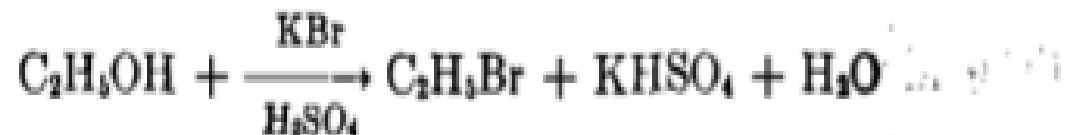
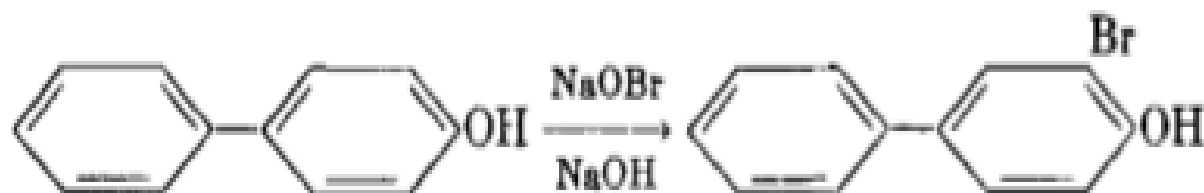
Addition Reaction:

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow BrH_2C{-}CH_2Br$$

Replacement Reaction:

$$C_2H_5OH + \xrightarrow[H_2SO_4]{KBr} C_2H_5Br + KHSO_4 + H_2O$$

Substitution Reaction:

$$C_6H_5{-}C_6H_4OH \xrightarrow[NaOH]{NaOBr} C_6H_5{-}C_6H_3(Br)OH$$

تفاعلات اليود:

تختلف طرق هذه التفاعلات عنها في الكلورة و البروم وذلك بسبب ضعف الرابطة بين الكربون و اليود

C–I

و بسبب ضعف الرابطة و صعوبة الإحلال فإن التفاعلات تكون في معظم الأحيان مُنعكسة

$$CH_3COOH + 2I \rightleftharpoons CH_2ICOOH + HI$$

ومن الملاحظ ان مركب HIهو مركب مصاحب للمركب CH2COOH

و هذا يعني وجود نوعين من مركبات اليود و المطلوب هو المركب الاول فقط مما

مما يتطلب عمليات إضافية لإزالة HIو يتم ذلك إما بتفاعلات اكسده او امتصاص

باستخدام مركبات قاعدية حيث يضاف عامل أكسدة لمحلول التفاعل و في بعض التفاعلات يؤثر عامل الاكسدة على هاليد المركب العضوي

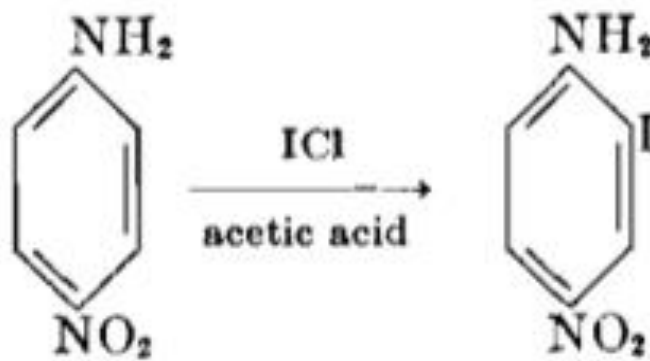
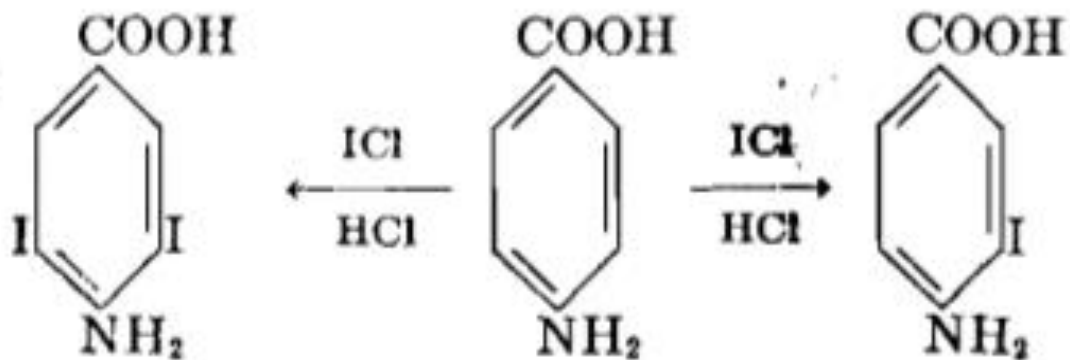
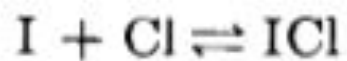
بالاضافة الى أكسدة HI و هذا الأمر غير مرغوب الا انه في التفاعلات التي تتم

بغياب عامل الاكسدة فإن كمية انتاجHI تصل الى ٥٠%

و تستخدم تفاعلات اليود عوامل مساعدة تكون على شكل اضافة كلور في التفاعل المنعكس

$$I + Cl \rightleftharpoons ICl$$

COOH, 2,6-diiodo, NH₂ ← (ICl / HCl) — COOH, NH₂ — (ICl / HCl) → COOH, 3-iodo, NH₂

NH_2, NO_2 — (ICl / acetic acid) → NH_2, I, NO_2

تفاعلات الفلور (الفلورة) :

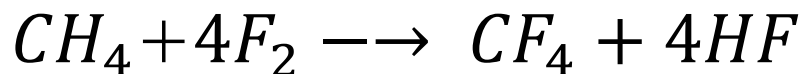
هي التفاعلات التي تتم بإستخدام الفلور لتكوين الفلوريات ومن مساوئ هذه التفاعلات ان بعضها قد يسبب انفجار و بعضها الأخر يحتاج الى المحافظة الشديدة على درجة الحرارة و على تركيز الفلور و في هذه

التفاعلات يتم تحطيم الروابط الكربونية C–C

كما ان الروابط المتكونة بين الفلور و الكربون تكون قوية جدا مقارنة مع غيرها من الهالوجينات الاخرى و بشكل عام فإن تفاعلات الفلورة يُصاحبها منح كمية هائلة من الحرارة لذبك فإنها تتم تحت عناية و رقابة مُركزة من اجل السيطرة على الحرارة الناتجة

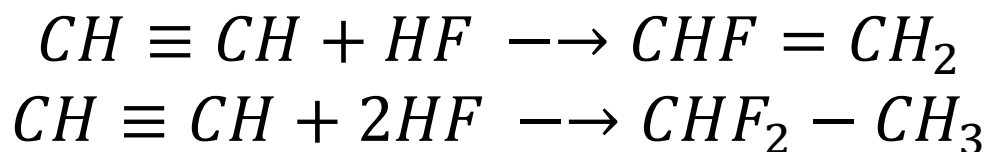
انواع الفلورة :

١-الفلورة المباشرة :و تتم بشكلين أما بالطور البخاري او بالطور السائل و في حال الفلورة بالطور البخاري يتم تزويد الفلور مع المركب العضوي و خروجه مع غاز خامل مثل النتروجين و بوجود عملية المزج يتم التفاعل بسرعة مانح كمية كبيرة من الحرارة يتم امتصاصها بواسطة أجهزة التبادل الحراري المزودة مع المفاعل

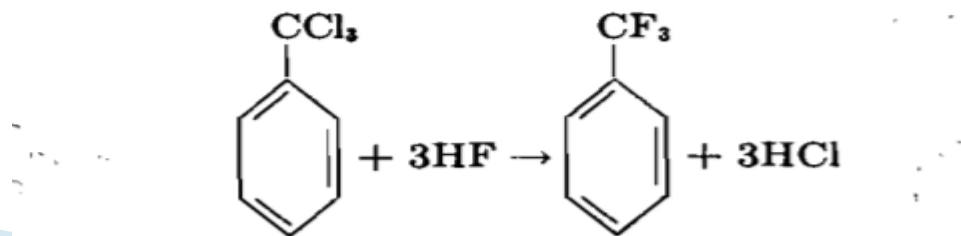
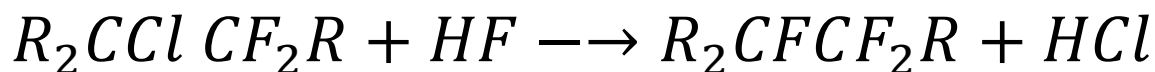
$$CH_4 + 4F_2 \longrightarrow CF_4 + 4HF$$

أما الفلورة في الطور السائل فتتم لعدد من المركبات العضوية مثل تفاعل الفلور مع الجرافيت (الكربون) لتكوين رواسب صلبة و رابع كلوريد الكربون و يتم التفاعل عند درجات حرارة مرتفعة

٢-الفلورة باستخدام عامل فلورة HF

يتم استخدام عاملHF ك (عامل مساعد):

$$CH \equiv CH + HF \dashrightarrow CHF = CH_2$$
$$CH \equiv CH + 2HF \dashrightarrow CHF_2 - CH_3$$

او الاستبدال حيث يقوم الفلور بالاستبدال محل الكلور في المركبات العضوية التي تحوي على كلور

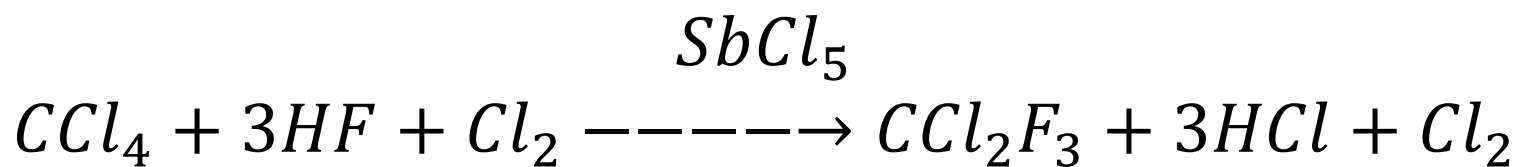
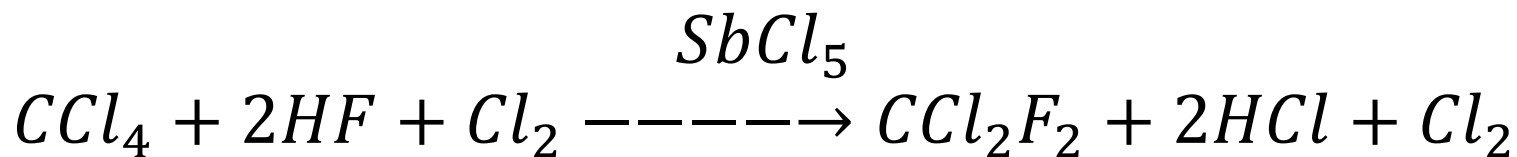
$$R_2CCl\, CF_2R + HF \dashrightarrow R_2CFCF_2R + HCl$$

$$C_6H_5CCl_3 + 3HF \rightarrow C_6H_5CF_3 + 3HCl$$

٣-الفلورة بواسطة كلوريدات المعادن :

تتم فلورة كثير من المركبات العضوية بهذه الطريقة حيث يستخدم

$SbCl_5$, HFكعامل فلورة

$$CCl_4 + 2HF + Cl_2 \xrightarrow{SbCl_5} CCl_2F_2 + 2HCl + Cl_2$$

$$CCl_4 + 3HF + Cl_2 \xrightarrow{SbCl_5} CCl_2F_3 + 3HCl + Cl_2$$

كما يمكن إتمام عملية الفلورة بوجود مزيج من مركبات

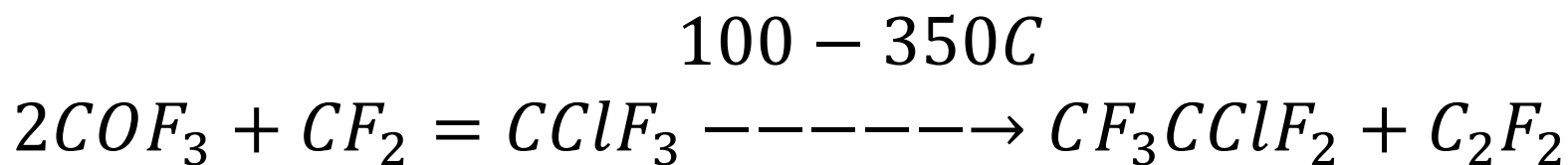
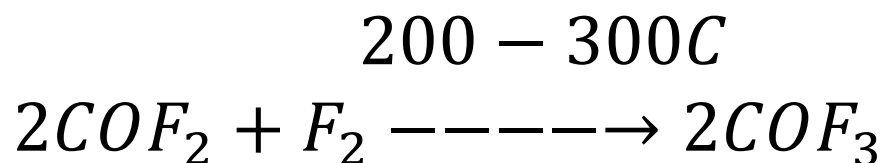
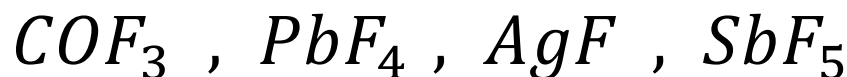
SbF_5 و $SbCl_2F_3$

٤-الفلورة باستخدام فلوريدات المعادن

يوجد عدد من الفلوريدات الجيدة لعملية الفلورة الا أنها غالية الثمن مما يُقلل استخدامها

$$COF_3\ ,\ PbF_4\ ,\ AgF\ ,\ SbF_5$$

$$2COF_2 + F_2 \xrightarrow{200-300C} 2COF_3$$

$$2COF_3 + CF_2 = CClF_3 \xrightarrow{100-350C} CF_3CClF_2 + C_2F_2$$

٥- الفلورة الكتروكيميائية

تتم هذه العملية بواسطة خلايا كهروكيميائية حيث يتم ادخال المركب العضوي المواد تفاعله مثل الحوامض الامينات الكحولات و غيرها و ادخال فلوريد الهيدروجين الخالي من الرطوبة الى الخلية الكهروكيميائية باردة ذات فرق جهد يعادل ٥ واط حيث يكون ناتج العملية فلوريد المركب العضوي الا انم هذه العملية تستخدم لفلورة المركبات العضوية الغير الكترونية

٦-الفلورة بإستخدام فلوريدات الهالوجينات

يتم استخدام فلوريدات الهالوجينات كعامل فلورة حيث أصبحت هذه الطريقة مهمة في الحرب العالمية في صناعة وقود القذائف حيث يحل الفلور محل الهيدروجين او محل ذرة الهالوجين

٧-الفلورة بإستخدام فلوريدات المعادن القلوية

$$RHSO_4 + NaF \rightarrow RF + NaHSO_4$$

٨-تفاعل ديازوDiazo

تتفاعل مركبات ديازو العطرية مع :

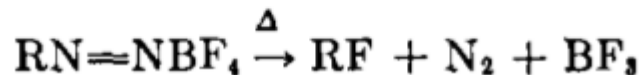
فلوريد الهيدروجين HF

ثلاثي فلوريد البورونBF3

لتُنتج

فلوريدات المركبات العطرية و مطلقة غاز النتروجين كنتيجة تفاعل

$$RN{=}NCl + HF \rightarrow RF + HCl + N_2$$

$$RN{=}NBF_4 \xrightarrow{\Delta} RF + N_2 + BF_3$$

تعتبر هذه الطريقة افضل طريقة للحصول على حلقة بنزين مُفلورة

الاجهزة المستخدمة بالصناعة

ان تصميم أجهزة الهلجنة و اختيار المواد الخام لصناعتها تعمد على عوامل مختلفة يمكن تلخيصها كما يلي :

١-ان طبيعة نوعية الهلجنة كونها بالطريقة المستمرة او الوجبة الواحدة تحدد نوعية الجهاز و تصميميه و المواد الخام لصناعته

٢-ان طبيعية نوعية الهلجنة في الطور السائل او الطور البخاري تحدد نوع الجهاز و تصميمه

٣-خواص المواد العضوية المراد هلجنتها الكيميائية و الفيزيائية كذلك تحدد نوع الجهاز و تصميمه

تصميم الاجهزة في الأطوار الغير سائلة

تتم صناعة جهاز الهلجنة من :

١-الحديد المبطن المزود بخطوط و طبقات بلاستيكية او مواد بوليستر او مادة بولي فينل كلوريد

٢-مواد سيراميكية او طينية او زجاجية او بعض المواد المعدنية مثل الرصاص الفولاذ النيكل .

تصميم الاجهزة في الطور السائل :

حيث تتواجد الحموض الهالوجينية أو الهالوجينات في الأطوار السائلة فإن الاجهزة تكون مصنوعة من :

١-مادة الزركونيوم، تيتانيوم، وهي مواد غالية الثمن

٢-مواد بلاستكية مقاومة لدرجه الحرارة و الذوبان

٣-مواد طينية ،سيراميكية ،زجاج، قرميد

تصميم الاجهزة المستخدمة للمحاليل المخففة :

يمكن أن تضع من :

١-الخشب الذي يمكن صقلة لإزالة الثقوب و الشقوق او تبطينه بمواد خاملة لعمليات الهلجنة

هذا و بالاضافة الى الاجهزة المستخدمة في وحدات الهلجنة فإن الانابيب المستخدمة يجب أن تكون ملائمه لعمليات الهلجنة حيث يتم تبطينها من مواد مقاومه للتأثيرات الكيماوية مثل

PVC

22882

Acetylene and HCl to recovery

Start

HCl

Vapor blender

Start

Acetylene

Multi-tube reactor

Dowtherm

Stripping column

Refrigerated fractionator

Scrubber

Inhibitor

Vinyl chloride storage

Ethylidene dichloride

Receiver

Pot still

Residue

Aldehydes

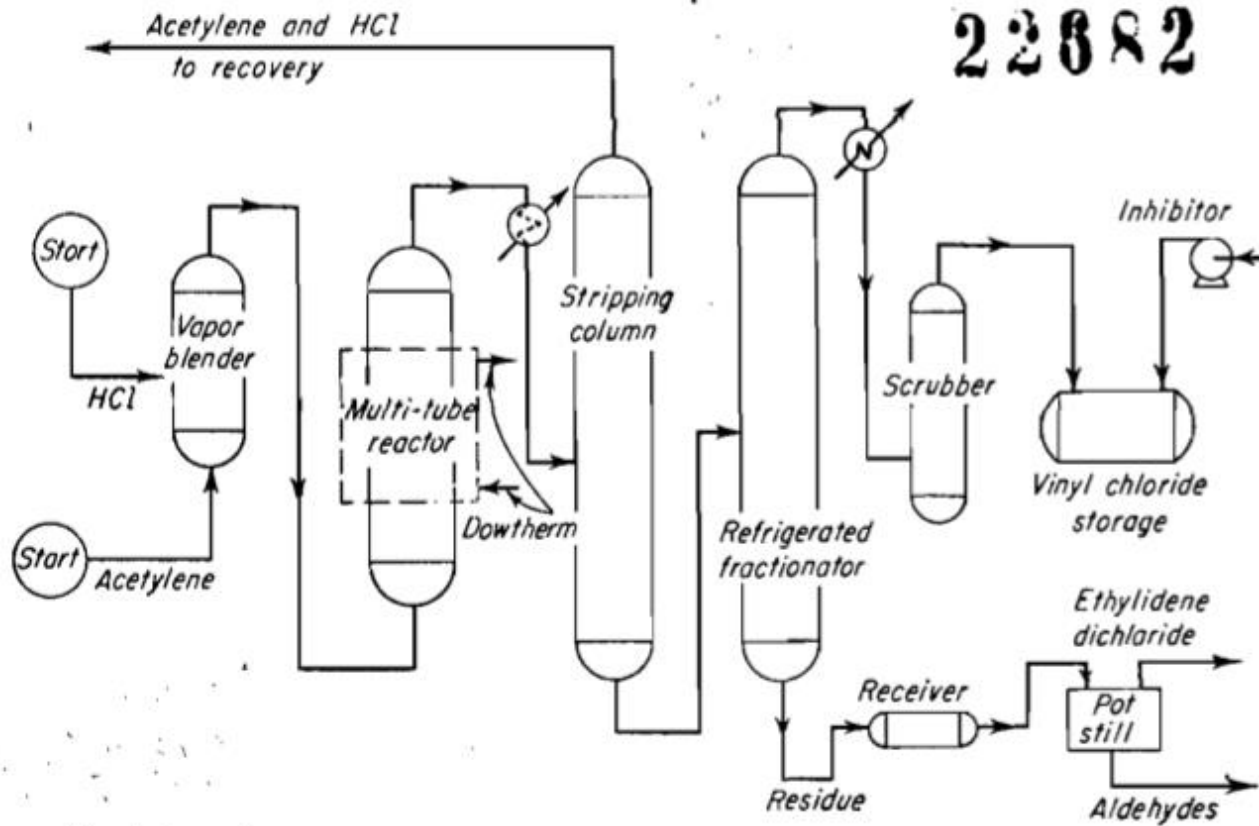



FIG. 6-25. Vinyl chloride from acetylene.

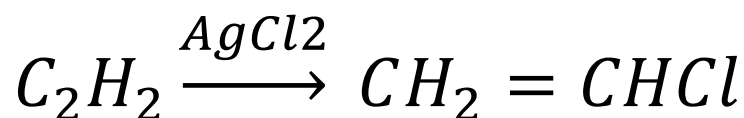
الصناعة :

الجافة من خزان (١) و أبخرة الاستيلين من HCl يتم تزويد ابخره

خزان رقم (٢) لتدخل وحدة المزج (٣) حيث يدخل مزيج التغذية الى المفاعل رقم (٤) المتعدد الانابيب ليتم التفاعل بوجود عامل مساعد

و ذلك عند ١٦٠س ليتم خلال مجال حراري عند ٢١٦س $HgCl_2$

عندها يبدأ تأثير درجة الحرارة السلبي على العامل المساعد و يتم الحصول على الناتج حسب التفاعل الكيميائي التالي :

$$C_2H_2 \xrightarrow{AgCl2} CH_2 = CHCl$$

ثم ترسل نواتج التفاعل الى وحدة التسخين (٥) حيث يتم فصل الاستيلين و ابخره حمض الهيدروكلوريك الغير متفاعلة عن المواد الناتجة حيث يتم أخذها من اسفل البرج الى وحدة التقطير (١) ثم يتم فصل الفينيل كلوريد من اعلى الوحدة لتدخل جهاز غسل الغازات ومن ثم الى خزان الاستقبال ثم للخزان رقم (٨)

أما المواد الجانبية الناتجة من التفاعل فيتم استقبالها في خزان رقم (٩) ومن ثم لوحدة فصل التقطير رقم (١٠) حيث يتم فصل الديهايد عن ثنائي ايثل (بلا حمض)

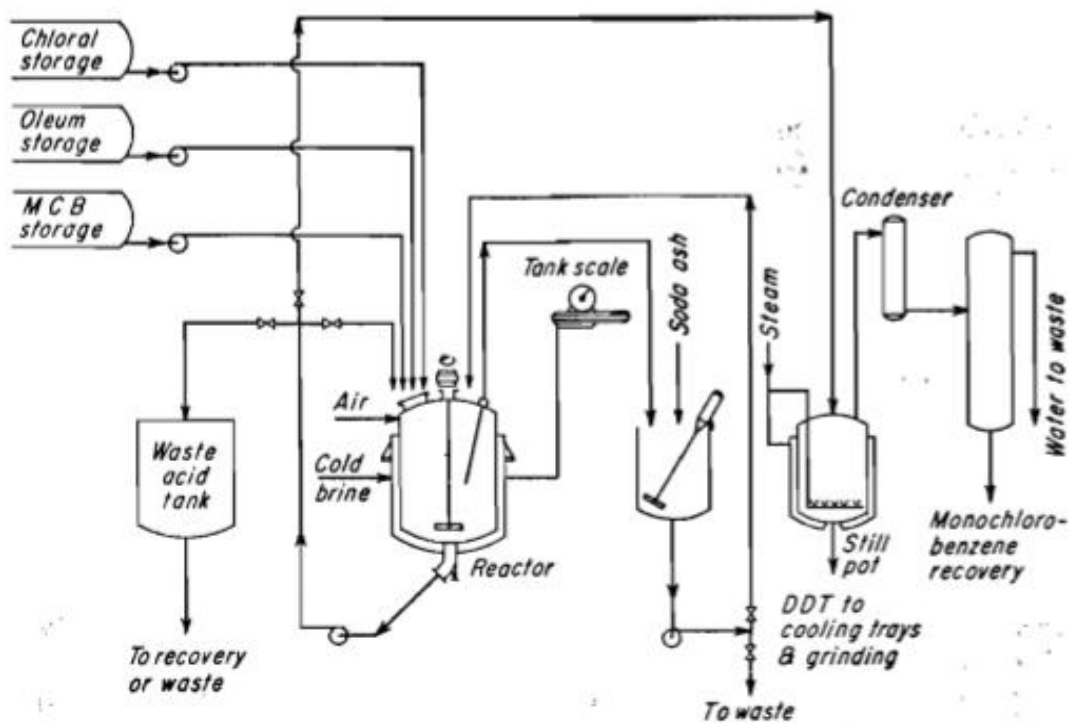
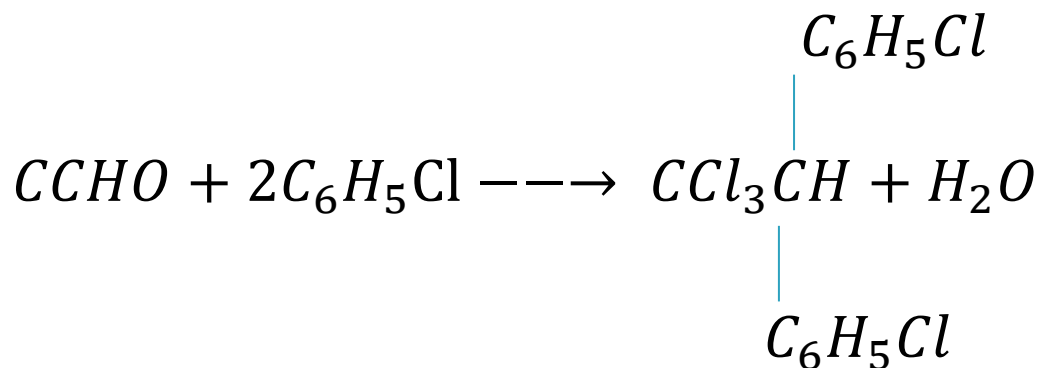



FIG. 6-17. Flow diagram of DDT plant.

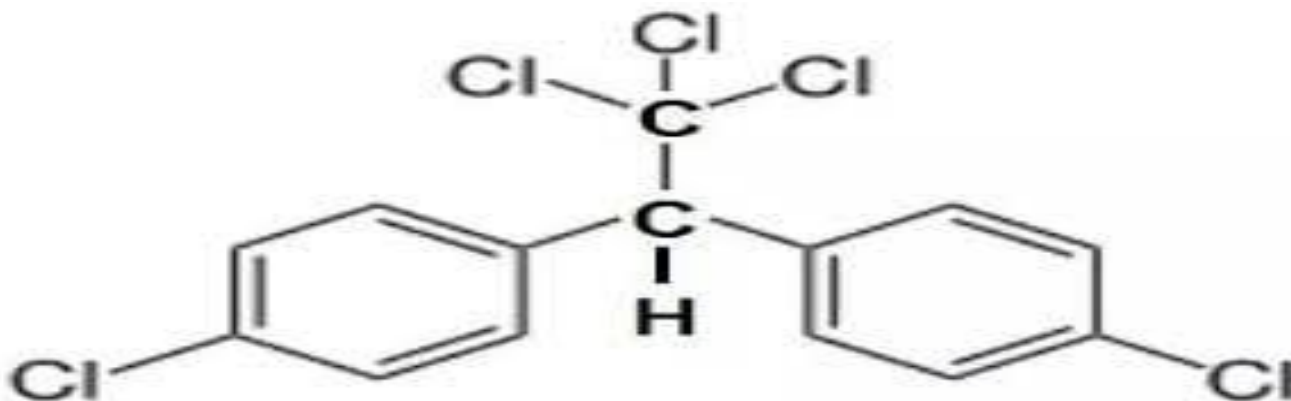
يتم تزويد مادة الكلور من خزان (١) و مادة أحادي كلورو بنزين من خزان رقم (٣) و حمض الكبريتيك و الاوليوم من خزان رقم (٢) الى مفاعل رقم (٥) و ذلك عند درجة حرارة ٢٠س حيث ينتج التفاعل التالي

$$C_6H_5Cl$$

$$CCHO + 2C_6H_5\mathrm{Cl} \longrightarrow CCl_3CH + H_2O$$

$$C_6H_5Cl$$

و ينتج من هذا التفاعل مادة DDTالتي يمكن تكوينها بأشكال و صيغ مختلفة مثل :

P,P

O,P

هذا و يتم فصل D.T.T عن مزيج المواد داخل المفاعل بإضافة كمية زائدة من M.C.Bحيث تذوب مادة D.D.T فيها الماء الناتج عن التفاعل يخرج مع حمض الكبريتيك الى وحدة فصل رقم ٦ حيث يخرج الماء على شكل نفايات أما الحمض فيتم إرجاعه

أما مادةD.D.Tالمذابة في سائل M.C.Bفيتم إرسالها الى وحدة التسخين رقم ٧

حيث يتم فصلD.D.T ومن ثم بلورته

أما مادةM.C.Bفتخرج من اعلى الوحدة لتدخل الى الماء المكثف رقم ٨ ثم الى برج التنقية رقم ٩ لإزالة الماء و و الحصول على MCB التي يتم الاستفادة منها مرة أخرى

أتمنى لكم كل التوفيق
النهاية